ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

107. BAND, 5./6. HEFT

MIT 16 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1923

Ausgegeben am 28. Dezember 1923
Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Kinetik der Perjodatreduktion durch arsenige Säure.

Von

E. Abel und A. Fürth.

(Eingegangen am 20. 7. 23.)

Die Methode der zeitlichen Verfolgung der Jodbildung aus Jodid und Perjodat, die den Gegenstand der anschliessend veröffentlichten Abhandlung bildet, erforderte die Kenntnis der Kinetik der Perjodatreduktion durch arsenige Säure. Die Ergebnisse dieser Untersuchung seien nachstehend zusammengefasst[1]).

Die Stöchiometrie der genannten Reaktion lässt sich nur nach Aufbrauch einer der beiden Reaktionskomponenten ermitteln, da zur Zeit keine Methode bekannt ist, um Perjodat und arsenige Säure bei gleichzeitigem Vorhandensein einzeln zu bestimmen. Bei geeigneter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, wie sie etwa die Bestimmbarkeit von Perjodat nach E. Müller[2]) gewährleistet (z. B. in Essigsäure-Acetatlösungen), und wie sie für unsere Zwecke allein in Betracht kam, führt der Kunstgriff, die Reaktion teilweise in Gegenwart von Jodid ablaufen zu lassen, zur Stöchiometrie

$$\frac{JO_4'}{AsO_2'\,^{3)}} = 1,$$

und zwar unabhängig von dem Zeitpunkt des Jodidzusatzes (vgl. Tabelle 1), also auch unter Bedingungen, unter denen der katalysatorfreie Umsatz bereits erhebliche Beträge erreicht hat[4]). Hieraus ergibt sich, dass

---

[1]) Vgl. S. 313, Anm. 3 der anschliessenden Publikation.

[2]) E. Müller und O. Friedberger, Berl. Ber. 35, 2652 (1902); E. Müller und G. Wegelin, Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 755 (1913); vgl. auch E. Müller und W. Jacob, Zeitschr. f. anorg. Chemie 82, 308 (1913).

[3]) Vgl. S. 306, Anm. 1.

[4]) Vgl. die kinetischen Ergebnisse.

die Reaktion zwischen Perjodat und arseniger Säure nach der Gleichung

$$JO'_4 + AsO'_2{}^{1)} = JO'_3 + AsO'_3{}^{1)},$$

verläuft [2], wobei im Falle des Zusatzes von Jodid Katalyse im Sinne der Reaktionenfolge

$$JO'_4 + 2J' + 2H^{\cdot} = JO'_3 + J_2 + H_2O$$
$$J_2 + AsO'_2 + H_2O = AsO'_3 + 2J' + 2H^{\cdot}$$
$$\overline{JO'_4 + AsO'_2 = JO'_3 + AsO'_3}$$

zustande kommt [3]).

Tabelle 1.

$[CH_3COOH] = 0{\cdot}1$; $(CH_3COO') = 0{\cdot}4$

$[JO'_4] = 0{\cdot}00585$

$(AsO'_2) = 0{\cdot}00250$ [4]).

Zeitpunkt des Jodidzusatzes nach Reaktionsbeginn	$\frac{JO'_4}{AsO'_2}$
0′	1·00
1′	0·99
20′	0·99
100′	1·00
1400′	1·008
3000′	1·02
Mittel:	1·00

[1]) Zur Vereinfachung der Gleichungen empfiehlt sich obige Schreibweise, ohne dass durch diese formale Bezeichnung Bestimmtes über den Molzustand von arseniger und Arsensäure, bzw. von Arsenit und Arsenat ausgesagt sei.

[2]) Dies gilt streng allerdings nur in dem genannten $H^{\cdot}$-Ionenbereiche, scheint aber bei der direkten Reaktion auch in stärker sauren Lösungen zuzutreffen (vgl. Tabelle 6); für die katalysierte (indirekte) Reaktion ist die Gültigkeit indessen an den durch die obigen Gleichungen zum Ausdruck gebrachten Verlauf der Teilreaktionen geknüpft, der bekanntlich durch die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration bedingt ist.

[3]) Der Einflusslosigkeit von Jodat auf arsenige Säure unter den vorhandenen Versuchsbedingungen — im übrigen im Einklang mit einer inzwischen erschienenen Arbeit von H. Kubina [Monatshefte für Chemie **43**, 439 (1922)] und eine notwendige Folgerung aus der Zulässigkeit der Titration nach Müller und Friedberger (loc. cit.) — versicherten wir uns durch gesonderte Blindversuche; auch nach dreitägigem Zusammenbestehen war keinerlei Reaktion zu konstatieren; vgl. auch die nachfolgende Publikation S. 317.

[4]) Die rundgeklammerten Symbole bezeichnen hier wie im folgenden die (analytischen) Gesamtgehalte in Molen pro Liter (pro Mol arsenige Säure 1 As). Die Lösungen von Perjodat wurden aus KJO_4, jene von arseniger Säure in üblicher Weise durch Auflösen von eingewogenem As_2O_3 mittels Bikarbonat hergestellt. Die hierdurch in die Versuchsgemische gelangenden Bikarbonatmengen waren so gering, dass sie das Puffergemisch nicht wesentlich zu verändern vermochten. — Die Reagenzien waren Kahlbaumscher bzw. Merckscher Herkunft.

Vorerwähnte Schwierigkeit in der Auffindung eines brauchbaren Bestimmungsweges begegnete uns naturgemäss auch bei der Wahl der Methodik, nach welcher die Reaktion verfolgt werden sollte. Titration von Perjodat nach E. Müller oder von arseniger Säure durch Jod musste selbstverständlich von vornherein ausscheiden; schliesslich glückte es, im Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd ein unmittelbares Mass für den Reaktionsfortschritt zu finden, indem in den genannten Pufferlösungen und unter geeigneten Bedingungen H_2O_2 mit beiden Reaktionskomponenten quantitativ und hinreichend schnell reagiert, mit Perjodat nach

$$H_2O_2 + JO_4' = JO_3' + H_2O + O_2,$$

mit arseniger Säure nach

$$H_2O_2 + AsO_2' = AsO_3' + H_2O.$$

Der erstere Umsatz ist in den gewählten Puffergemischen innerhalb weniger Minuten beendet und liefert in der Menge verschwundenen Wasserstoffsuperoxyds eine brauchbare Methode zur Bestimmung von Perjodat (vgl. Tabelle 2, a und b), deren Ergebnisse allerdings auch unter sonst günstigen Versuchsbedingungen[1]) im allgemeinen um ein klein wenig (2—3 %) niedriger ausfallen als jene nach dem Müllerschen Verfahren, ein für unsere Zwecke praktisch belangloser Fehler.

Die zweitgenannte Reaktion[2]) zwischen Wasserstoffsuperoxyd und arseniger Säure erfolgt in unseren Lösungen nur dann hinreichend schnell und glatt (Tabelle 2c), sofern sie auf dem Wege über intermediär ausgeschiedenes Jod durch J' katalysiert wird, wobei ein gleichzeitiger Zusatz von Molybdänsäure nicht nur praktisch momentanen Ablauf bedingt[3]), sondern auch unter Einem bewirkt, dass gegenüber der Jodentbindung aus H_2O_2 und HJ der nach dem einen von uns[4]) in solchem Systeme ermöglichte Gegenvorgang

$$H_2O_2 + J_2 = 2H^{\cdot} + 2J' + O_2$$

völlig zurücktritt.

Mithin liefert nach dieser Bestimmungsmethode der jeweilige Verbrauch an H_2O_2 den jeweiligen Gehalt an $JO_4' + AsO_2'$; in Hinblick auf die oben ermittelte Stöchiometrie gibt sonach die zeitliche Abnahme dieses Verbrauches, bzw. bei stets gleichem H_2O_2-Zusatze die

[1]) Die prozentische Genauigkeit der Bestimmung richtet sich selbstverständlich nach dem angewandten H_2O_2-Überschusse.

[2]) Vgl. Grützner, Arch. d. Pharm. **237**, 705 (1899).

[3]) J. Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

[4]) E. Abel, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 1 (1920).

zeitliche Zunahme des H_2O_2-Überschusses (z) den **doppelten** Reaktionsfortschritt (x): $x = \frac{\Delta z}{2}$.

Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: Nach wechselnden Zeiten wurde eine Probe des Reaktionsgemisches in eine gemessene Menge

Tabelle 2.

Vom Zeitpunkt des H_2O_2-Zusatzes in Minuten	As_2O_3 0·01000 norm. in ccm	$[H_2O_2]$	ad a) u. b): $[JO'_4]$ ad c): (AsO'_2)
a) $[CH_3COOH] = 0{\cdot}04$; $(CH_3COO') = 1{\cdot}08$ $[JO'_4] = 0{\cdot}00196$ [1]; $[H_2O_2] = 0{\cdot}00474$ Entnahme [2]: 25 ccm.			
1	14·55	0·00291	0·00183
5	14·35	0·00287	0·00187
15	14·20	0·00284	0·00190
30	14·05	0·00281	0·00193
120	14·15	0·00283	0·00191
b) $[CH_3COOH] = 0{\cdot}04$; $(CH_3COO') = 1{\cdot}08$ $[JO'_4] = 0{\cdot}00486$ [1]; $[H_2O_2] = 0{\cdot}01250$ Entnahme [2]: 10 ccm.			
0·5	15·70	0·00785	0·00465
1	15·60	0·00780	0·00470
2	15·55	0·00778	0·00472
3	15·60	0·00780	0·00470
10	15·45	0·00772	0·00478
60	15·45	0·00772	0·00478
c) $(CH_3COOH) = 0{\cdot}04$; $(CH_3COO') = 0{\cdot}40$ $(AsO'_2) = 0{\cdot}00200$; $[H_2O_2] = 0{\cdot}00756$ Entnahme [2]: 25 ccm.			
1	27·50	0·00550	0·00206
3	27·55	0·00551	0·00205
5	27·60	0·00552	0·00204
10	27·50	0·00550	0·00206
120	27·35	0·00547 [3]	0·00209 [4]

[1]) Bestimmt nach E. Müller, loc. cit.

[2]) Mit überschüssigem KJ und (etwa 0·02 g) MoO_3 [Lösung von $(NH_4)_2MoO_4$] versetzt; das ausgeschiedene Jod mit 0·01 norm. As_2O_3 zurücktitriert.

[3]) Katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch As_2O_3 findet also unter diesen Bedingungen nicht statt, was gegenüber einer Literaturstelle (Thenard; Gmelin I, 1, S. 138) angemerkt sei.

[4]) Vgl. S. 307, Anm. 1; ein prinzipieller Fehler scheint dieser letzteren Methode der H_2O_2- bzw. As_2O_3-Bestimmung nicht anzuhaften.

H_2O_2-Lösung bekannten Gehaltes einfliessen gelassen, wodurch die Reaktion praktisch momentan gestoppt wird; um einen allfällig noch verbleibenden kleinen Rest an Perjodat der Analyse nicht zu entziehen, wurden einige Minuten verstreichen gelassen, hierauf Molybdänsäure (1 ccm $[NH_4]_2MoO_4$-Lösung mit rund 20 g MoO_3 im Liter) und Jodkalium zugesetzt und das durch überschüssiges H_2O_2 ausgeschiedene Jod mit As_2O_3 zurücktitriert. Hierbei erwies es sich zur Vereinheitlichung der Titerursubstanz als zweckmässig, auch Wasserstoffsuperoxyd auf As_2O_3 zu beziehen, ersteres also von vornherein mittels Jodids und arseniger Säure (in Gegenwart von MoO_3) zu bestimmen. — Die Schaffung geeigneter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration erfolgte, wie bereits bemerkt, durch Essigsäure—Acetatzusatz. Thermostatentemperatur 25° C.

Um dem Wunsche der Herausgeber dieser Zeitschrift nach möglichster Raumersparung tunlichst zu entsprechen, sind von den kinetischen Versuchen — willkürlich herausgegriffen — nur einige wenige (Tabelle 3—5) vollständig wiedergegeben; die Anfangsgehalte an Perjodat und arseniger Säure bedeuten Mole (g-Formelgewichte KJO_4 und $HAsO_2$) pro Liter ($[CH_3COOH] = 0{\cdot}100$, $(CH_3COO') = 1{\cdot}0$ norm.), v ist die Anzahl ccm jeweilig entnommener Versuchslösung, H_2O_2 der Titer der Wasserstoffsuperoxydlösung (in Äquivalenten), mittels der der Reaktionsfortschritt nach Obigem verfolgt wurde; das Mass Δz dieses letzteren, bzw. z selbst ist durch die Anzahl ccm 0·01000 (äquivalent-) norm. arseniger Säure ausgedrückt, die für v ccm Versuchslösung und bei Verwendung von stets 10·00 ccm H_2O_2-Lösung der angegebenen Normalität zum Zurücktitrieren verbraucht wurde, während

$$x = \frac{1}{4} \cdot 0{\cdot}01000 \, \frac{z_t - z_0}{v}$$

in Molen/l umgesetzten Perjodats bzw. arseniger Säure angegeben ist; t (in Minuten) wird vom Momente des Einfliessens der arsenigen Säure in das Gemisch der übrigen Reaktionsteilnehmer gezählt. In der ersten und letzten Zeile ist in eckigen Klammern der Wert von z verzeichnet, wie er sich für die Zeiten 0 und ∞ berechnet. k ist der bimolekulare Geschwindigkeitskoeffizient, bezogen auf Mole/l, und zwar sowohl in totaler als in partieller Berechnung; ersterer ist, zur Ausgleichung allfällig anfänglicher Unebenheiten, von einem ein wenig nach dem Reaktionsbeginn gelegenen Zeitpunkt (durch fetten Druck kenntlich gemacht) gerechnet. Deutlich aus der Reihe fallende Werte (mit runden Klammern versehen) wurden nicht zur Mittelwertsbildung herangezogen; sie sind zu Beginn und zum Schluss der Reaktion, wo sich die Versuchsfehler am stärksten bemerkbar machen, am häufigsten.

Tabelle 3.

$[JO'_4] = 0{\cdot}00275$; $(AsO'_2) = 0{\cdot}00200$; $v = 25$ ccm; $H_2O_2 = 0{\cdot}03670$ norm.

t	z	x	k total	k partiell
0	[13·0]			
1·3	14·6	0·00016		
3	14·9	0·00019	(6·3)	6·3
10	16·55	0·00036	5·3	5·0
20	18·25	0·00053	5·1	4·9
35	20·7	0·00077	5·4	5·9
60	23·1	0·00101	5·0	4·4
120	27·1	0·00141	5·3	5·6
240	30·25	0·00173	5·5	5·6
390	32·05	0·00191	(6·2)	7·3
∞	[33·0]	—	—	—

Mittel: 5·3

Tabelle 4.

$[JO'_4] = 0{\cdot}00138$; $(AsO'_2) = 0{\cdot}00200$; $v = 50$ ccm; $H_2O_2 = 0{\cdot}04410$ norm.

t	z	x	k total	k partiell
0	[10·3]			
1·25	12·1	0·00009		
5	13·6	0·00017	(8·7)	8·7
10	15·3	0·00026	(7·8)	7·2
20	16·6	0·00032	5·7	4·0
35	19·4	0·00046	5·6	5·2
60	22·95	0·00064	5·6	5·8
120	28·0	0·00089	5·5	5·5
180	31·2	0·00105	6·0	7·0
420	37·4	0·00136	(10·9)	14·6
∞	[37·9]	—	—	—

Mittel: 5·7

Tabelle 5.

$[JO'_4] = 0{\cdot}00219$; $(AsO'_2) = 0{\cdot}00400$; $v = 20$ ccm; $H_2O_2 = 0{\cdot}04625$ norm.

t	z	x	k total	k partiell
0	[21·5]			
1	23·1	0·00020		
5	24·4	0·00036	5·7	5·7
15	27·0	0·00069	5·7	5·8
35	30·1	0·00108	5·2	4·8
60	33·0	0·00144	5·4	5·7
120	36·1	0·00183	5·3	5·2
180	37·8	0·00204	5·9	7·1
300	38·5	0·00213	5·2	4·0
420	(39·0)	—	—	—
∞	[39·0]	—	—	—

Mittel: 5·5

Der Mittelwert selbst (k_{Mittel}) wurde nur aus den „totalen“ Geschwindigkeitskoeffizienten genommen, da die „partiellen“, die lediglich Abwesenheit eines Ganges erhärten sollen, bei den kleinen Δx-Werten, um welche es sich hier vielfach handelt, naturgemäss schon durch unvermeidliche Ableseungenauigkeiten stark entstellt sein können.

Das übrige Zahlenmaterial findet sich in Tabelle 6 vereinigt, wobei auf die Wiedergabe des zeitlichen Reaktionsfortschrittes im Interesse der Kürze verzichtet wurde, vielmehr bloss die den einzelnen Versuchsreihen zuzuordnenden bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten angegeben sind; diese erwiesen sich durchgehend in gleichem Masse konstant wie bei den vorhin in extenso mitgeteilten Versuchen, die im übrigen in Tabelle 6 mit aufgenommen sind. Die in den beiden letzten Horizontalzeilen verzeichneten Daten beziehen sich auf Messungen, die unter Vorlage der Reaktionsp rodukte angestellt wurden, und zwar unter Zufügung einerseits von Jodat (KJO_3), andererseits von Arsensäure.

Tabelle 6.

$[JO_4']$ Einzelwerte	$[JO_4']$ Mittel	(AsO_2')	$[CH_3COOH]$	(CH_3COO')	$[H^\cdot]$	k	
0·00640	0·00640					5·4	
0·00640						4·7	
0·00272						5·7	
0·00275	0·00278	0·00200				5·3	
0·00286						5·7	
0·00138	0·00138		0·100	1·0	$3·4 \cdot 10^{-6}$	5·5	
0·00138						5·7	
0·00218		0·01000				5·7	
0·00219		0·00400				5·5	
0·00216	0·00216	} 0·00200				5·5	
0·00213						5·7	
0·00221			0·100	—	$1·3 \cdot 10^{-3}$	4·7	
0·00217			} 0·200		} $6·8 \cdot 10^{-6}$	6·0	
0·00213						6·1	
0·00216 [1]	0·00215	0·00200				5·5	
0·00213 [1]			} 0·100	1·0	} $3·4 \cdot 10^{-6}$	5·7	
0·00219			0·010		$3·4 \cdot 10^{-7}$	5·1	
0·00213	0·00213	0·00200	0·100		$3·4 \cdot 10^{-6}$	5·7	$[JO_3'] = 0·00200$
0·00213						5·5	$(AsO_3') = 0·00200$
						Mittel: **5·5**	

[1]) Behufs Zuordnung auch in diese Gruppe hier wiederholt.

Man erkennt durchaus Konstanz von k, wie innerhalb jeder Versuchsreihe, so auch bei Veränderung der Versuchsanfangsbedingungen; die Konstante — im Gesamtmittel 5·5 — ist von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration unabhängig. Die Reaktion zwischen Perjodat und arseniger Säure ist sonach bimolekular, und zwar erster Ordnung in Bezug auf jede der beiden Reaktionskomponenten.

Zusammenfassung.

Die Perjodatreduktion durch arsenige Säure verläuft nach der Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[JO_4']}{dt} = -\frac{d(AsO_2')}{dt} = 5{\cdot}5\,[JO_4']\,(AsO_2') \qquad 25^{\circ},$$

wobei $[JO_4']$ die Perjodationenkonzentration, (AsO_2') die (analytische) Gesamtkonzentration an arseniger Säure in Molen/l (pro Mol arsenige Säure 1 As) bedeutet und t in Minuten gezählt ist; die Geschwindigkeit ist von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration unabhängig. Hierbei wurde die Anfangskonzentration des Perjodats im Verhältnisse 4·5 : 1, die der arsenigen Säure im Verhältnisse 5 : 1 und die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration im Verhältnisse 4000 : 1 variiert.

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium f. physik. Chemie.

Kinetik der Jodbildung aus Jodid und Perjodat.

Von

E. Abel und A. Fürth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 23.)

Während das kinetische Verhalten des JO'_3-Ions vielfach untersucht ist, erscheint das JO'_4-Ion in dieser Hinsicht noch relativ wenig bearbeitet. Auch sonst weist seine physikalische Chemie zahlreiche Probleme auf; einzelne von ihnen sollen in dieser und in folgenden Publikationen behandelt werden.

Wohl die geläufigste Reaktion des JO'_4-Ions ist dessen Reduktion durch J'; der totale Umsatz

$$JO'_4 + 7J' + 8H^{\cdot} = 4J_2 + 4H_2O$$

ist wegen seiner ausserordentlichen Schnelligkeit zunächst nicht verfolgbar, die partielle Reduktion, deren Stöchiometrie E. Müller [1]) festgestellt hat,

$$JO'_4 + 2J' + 2H^{\cdot} = JO'_3 + J_2 + H_2O,$$

geht zwar bekanntlich gleichfalls im allgemeinen äusserst schnell [2]) vor sich, doch schien uns ihre Verfolgbarkeit bei geeigneter Versuchsmethodik nicht ausgeschlossen; ihre Kinetik bildet den Gegenstand vorliegender Arbeit [3]).

---

[1]) E. Müller und O. Friedberger haben bekanntlich diese Reaktion zu einer Titrationsmethode von Perjodat neben Jodat ausgearbeitet [Berl. Ber. **35**, 2652 (1902)]; E. Müller und G. Vegelin, Zeitschr. f. analyt. Chemie **52**, 755 (1913).

[2]) In 0·1 norm. Lösungen wären 90% der Anfangsmenge, wie aus den später mitgeteilten Versuchsergebnissen hervorgeht, bereits nach wenigen Sekunden umgesetzt.

[3]) In Hinblick auf ein im Anschluss an diese Reaktion realisierbares „Beispiel vorausberechenbarer Katalyse", vgl. S. 325, wurden ihre zahlenmässigen Ergebnisse einem von dem einen von uns gelegentlich der Zusammenkunft in Utrecht (Juni 1922) gehaltenen Vortrage zugrunde gelegt [E. Abel, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **41**, 610 (1922)].

Für ihre Untersuchung kommt nur ihr Ablauf in passenden Puffergemischen in Betracht, da in saurer Lösung die erstgenannte Reaktion, in Anwesenheit von Alkali aber ein Umsatz im Sinne der Gleichung

$$3\,JO_4' + J' = 4\,JO_3'$$

erfolgt; auch reine neutrale Lösungen scheiden aus, da die Reaktion $H^{\cdot}$-Ionen verbraucht und das so entstehende Alkali undurchsichtige Verhältnisse schafft. — Als Puffergemische dienten uns Essigsäure-Acetatlösungen.

A. Versuchsmethodik.

Die Methodik der kinetischen Verfolgung stiess bei der durch die Schnelligkeit der Reaktion bedingten Nötigung, nur mit sehr verdünnten Lösungen zu operieren und die zeitlichen Bestimmungen äusserst schnell durchzuführen, auf Schwierigkeiten; aus letzterem Grunde verbietet sich im allgemeinen Ausschüttelung des gebildeten Jods (mit Benzol), wenn auch in extremen Sonderfällen hiervon gerade noch Gebrauch gemacht werden konnte (vgl. S. 321); der Umweg, die Lösung so stark alkalisch zu machen, dass — wenigstens in der Kälte — ein Umsatz zwischen JO_4' und J' nicht mehr stattfindet[1]), und so die Reaktion zu stoppen, das gebildete Jod zu Jodat hydrolysieren zu lassen und nun das restliche Perjodat unter entsprechender Ansäuerung nach E. Müller zu bestimmen, scheiterte an der ausserordentlichen Langsamkeit der Jodhydrolyse, deren quantitativer Ablauf abgewartet werden müsste, um nicht durch Hypojodit gefälschte Resultate zu erhalten. Hingegen versprach — in Analogie zu dem von A. V. Harcourt und W. Esson[2]) geübten Kunstgriff — die Beobachtung des Zeitpunktes des Auftretens der Jodfärbung in einer neben Perjodat und Jodid arsenige Säure[3]) enthaltenden Lösung eine brauchbare Methode abzugeben, den Nachweis ihrer — unter den obwaltenden Bedingungen — praktisch ausschliesslichen, momentanen und quantitativen Umsetzung mit Jod zu Arsensäure $+ J'$ vorausgesetzt.

In ersterer Hinsicht war das Verhalten der arsenigen Säure zu Perjodat zu prüfen, eine Studie, die den Inhalt der vorausgehenden Abhandlung[4]) bildet. Sie zeigt, dass beide Stoffe wohl miteinander zu reagieren vermögen, aber mit einer Geschwindigkeit (bimolekulare

---

[1]) E. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 384, 707 (1903).

[2]) Phil. Trans. **157**, 117 (1867).

[3]) Thiosulfat ist aus bekannten Gründen hier nicht anwendbar.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 305 (1923).

Geschwindigkeitskonstante 5·5, bezogen auf Mole/Liter und Minuten), die — bei vergleichbaren Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer — gegenüber der Geschwindigkeit der Perjodat-Jodidreaktion vernachlässigbar sein musste, welch letztere, nach einigen orientierenden Handversuchen, bei Symbasie (Proportionalität) mit dem Gehalte an beiden Komponenten einen Geschwindigkeitskoeffizienten von der Grössenordnung 10^2 bis 10^3 aufzuweisen schien. Demnach konnte also im allgemeinen die Bedingung der praktischen Ausschliesslichkeit der Reaktion zwischen Jod und arseniger Säure in Gegenwart dieser letzteren als zutreffend angesehen werden. Die zweite Bedingung des praktisch momentanen Ablaufes dieser Reaktion erscheint gleichfalls erfüllt; denn da die Geschwindigkeit der Oxydation der arsenigen Säure durch Jod bei 25° in ihrer Grössenordnung gegeben ist durch[1])

$$-\frac{d[J_3']}{dt} = 10^{-2}\cdot\frac{[J_3']\,(AsO_2')}{[J']^2\,[H^\cdot]} = 10^{-1}$$

(J. R. Roebuck)[2]), sofern man — ungünstigerweise — für J_3' die zu eben merklicher Gelbfärbung führende Jodkonzentration (10^{-5}; vgl. S. 318), für (AsO_2') die unterste Grenze des zu berücksichtigenden Arsenigsäuregehaltes (10^{-5}), für $[J']$ und $[H^\cdot]$, der Mehrzahl der Versuche entsprechend, 10^{-3} bzw. 10^{-5} einsetzt, so ergibt sich diese Geschwindigkeit der Jodentfärbung (J'-Bildung) noch immer im allgemeinen reichlich schneller als die der zu messenden (wiewohl gleichfalls sehr schnellen) Hauptreaktion, die, wie sich zunächst schätzen und späterhin bestätigen liess, bei einem Perjodatgehalt von 10^{-3}, wie er höchstens verwendet werden konnte[3]), in der Grössenordnung

$$(10^2 \text{ bis } 10^3)\cdot 10^{-3}\cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ bis } 10^{-3}$$

gelegen sein musste. Was schliesslich die letztgenannte Bedingung des quantitativen Aufbrauches der arsenigen Säure bei ihrer Einwirkung auf Jod betrifft, so ist dessen wohlbekannte exakte Titrationsmöglichkeit mittels As_2O_3 in den von uns benutzten Pufferlösungen

---

[1]) Betreffs der Bezeichnung (AsO_2'), sowie überhaupt der rund geklammerten Symbole vgl. S. 306, Anm. 1 und 4 der vorausgehenden Publikation.

[2]) Journ. Phys. Chem. **6**, 365 (1902); **9**, 727 (1905). Der Zahlenwert des Koeffizienten bezieht sich auf Mole/Liter und ergibt sich aus dem für 0° C. gültigen Werte unter Verwendung des von Roebuck ermittelten Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit.

[3]) Wegen der grossen Geschwindigkeit der Reaktion musste der Messbereich nur auf sehr geringe Perjodatgehalte beschränkt bleiben und war in der Regel nur von der Grössenordnung $5\cdot 10^{-4}$.

hierfür Beweis genug; zahlenmässig berechnet sich unter den obigen, wieder möglichst ungünstig angenommenen Bedingungen

$$(AsO_2')[J_3'] = \frac{[J']^3[H^\cdot]^2(AsO_3')}{K^{1)}} = \frac{10^{-9}\cdot 10^{-10}\cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-20},$$

so dass mit eben sichtbarer Jodfärbung ($[J_3'] = 10^{-5}$) nur mehr ein Arsenigsäuregehalt 10^{-15} verträglich ist.

Aus diesen Überlegungen ist ersichtlich, dass die gewählte und, wie es scheint, einzig mögliche Methodik der Verfolgung der Jodentbindung aus Perjodat und Jodion durch Messung der bei Zusatz wechselnder Mengen arseniger Säure bis zum Auftreten von Jod verstreichenden Zeiten durchaus gerechtfertigt ist; sie ist in weitem und zwar in dem für die Messung der Reaktion massgeblichen Konzentrationsbereiche praktisch frei von Fehlern bzw. Komplikationen; Tempo und Mechanismus der Reaktion werden durch Zusatz von arseniger Säure nicht geändert — abgesehen von der Konstanthaltung der J'-Komponente, die sich „unendlich schnell" regeneriert —, ihre Gegenwart wirkt nur als Indikator für den Aufbrauch vorbestimmter Reaktionsanteile. Auf der anderen Seite zeigen aber obige Betrachtungen, dass diese Einflusslosigkeit der arsenigen Säure doch auch ihre Grenzen hat, die sich insbesondere in einem allfälligen Hervortreten der Perjodat-Arsenigsäurereaktion äussern (vgl. Abschnitt F), in extremen Fällen aber auch, namentlich bei grösserer J'-Konzentration, das Zeitmass der Arsenigsäure-Jodreaktion nicht mehr als vernachlässigbar erscheinen lassen, wie aus obigen Beziehungen leicht abgelesen werden kann; indessen dürfte im Umfang unseres Versuchsmaterials höchstens nur ein einziger Versuch (Tabelle 1, Anfangswerte) in letzterem Sinne zu diskutieren sein.

Was schliesslich die Rolle des Reaktionsproduktes JO_3' betrifft, so reagiert dieses unter den obwaltenden Bedingungen weder mit AsO_2' noch mit J' mit messbarer Geschwindigkeit; dies folgt schon aus der Exaktheit der Müllerschen Perjodatbestimmung [2]) in Essigsäure-Acetatgemischen, ersteres überdies aus den in der vorangehenden Arbeit enthaltenen Versuchen, letzteres auch aus dem Zusammenhalt mit der bezüglichen von S. Dushman [3]) ermittelten Geschwindigkeitsgleichung,

---

[1]) Grössenordnung von K ist 10^{-2}; vgl. Roebuck, loc. cit.; E. W. Washburn und E. K. Strachan, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 681 (1913); vgl. auch Abegg Handb. d. anorg. Chemie IV, 2, S. 537.

[2]) Loc. cit.

[3]) Journ. Phys. Chem. 8. 453 (1904).

die für die in Frage kommenden Konzentrationen (vgl. oben) die Geschwindigkeit

$$-\frac{[JO'_3]}{dt} \doteq 10^{10}\cdot[JO'_3][J']^2[H^\cdot]^2 \doteq 10^{10}\cdot 10^{-3}\cdot 10^{-6}\cdot 10^{-10} = 10^{-9}$$

ergibt, also unterhalb 1‰ der zu messenden Geschwindigkeit (vgl. oben), so dass auch von dieser Seite her eine Fehlermöglichkeit nicht zu befürchten stand. Eine solche war höchstens erst bei erheblich stärker saurer Lösung zu erwarten und hier insbesondere gegen Reaktionsende hin, wegen des mit Reaktionsfortschritt zunehmenden $\frac{[JO'_3]}{[JO'_4]}$-Verhältnisses; in diesem Sinne wurden tatsächlich auch Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf beobachtet (vgl. S. 322).

B. Versuchsdurchführung.

In Glaszylinder mit eingeriebenen Stopfen, sogenannte Präparatengläser, mit einem inneren Durchmesser von 4 cm und etwa 150 ccm Fassungsraum wurde die Mehrzahl der Reaktionsteilnehmer sowie diejenige Menge Wasser eingefüllt, welche notwendig war, um das Gesamtvolumen auf 100 ccm zu ergänzen. Der Rest der Reaktionsteilnehmer, in der Regel das Perjodat, befand sich in kleinen oben offenen Zylindern aus dünnem Glas (Durchmesser 3 cm, Höhe 4 cm), die auf dem Gemisch der übrigen Reaktionsteilnehmer schwammen. Die Präparatengläser mit dieser Füllung wurden verschlossen und solange im Thermostaten aufbewahrt, bis sie die Versuchstemperatur (25° C.) angenommen hatten. Dann wurde durch plötzliches Umkehren und kurzes Umschütteln die Reaktion ausgelöst und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Auf diese Weise wird augenblicklich vollkommene Vermischung erzielt, was bei der kurzen Dauer der Reaktion wesentlich ist. Etwa 10—30 Sekunden bevor der Farbenumschlag nach Vorversuchen zu erwarten war, wurden die Gläser aus dem Thermostaten genommen und auf eine weisse Unterlage gestellt. In dem Augenblick, in welchem sich die Lösung färbte, wurde die Uhr gestoppt.

Bei den anfänglichen Versuchen war dem Reaktionsgemisch etwas Stärkelösung zugesetzt. Es ergab sich aber, dass die Stärke mit Perjodat in einer Weise reagiert, die den Verlauf der zu untersuchenden Reaktion merklich beeinflusst. — Es musste daher auf den Indikator verzichtet werden. Bei einiger Übung ist der Umschlag der farblosen Lösung in das Gelb des Jods genügend scharf; die Konzentration des freien Jods, die unter diesen Umständen eben wahrnehmbar wurde,

lag, wie sich aus dem Vergleich mit verdünntem Jodwasser ergab, bei etwa 0·000015 norm. Dieser Fehler wurde bei den Versuchen in Rechnung gebracht, entsprechend 0·15 ccm 0·01 norm. As_2O_3.

Die wechselnden Mengen arseniger Säure wurden in Form 0·01000 (äquivalent)-norm. As_2O_3 zugesetzt und zwar, da das anfänglich zugesetzte Perjodat (KJO_4)[1]) etwas mehr als 12 ccm dieser Lösung entsprach, in der Regel in Mengen von 2, 4, 6, 8, 10, 12 ccm; diese (vermehrt um die eben genannte Korrektur von 0·15 ccm) finden sich in der ersten Spalte der im folgenden wiedergegebenen Tabellen von dem dem ursprünglichen Perjodatgehalt (pro 100 ccm Reaktionsvolum) entsprechenden Erfordernisse (erste Zeile) an ccm 0·01000 norm. As_2O_3 abgezogen, so dass die Zahlen der ersten Spalte ein Mass des jeweils noch vorhandenen Gehalts an Perjodat darstellen und zwar $= [JO'_4] \cdot 2 \cdot 10^4$. In der zweiten Spalte finden sich die Zeiten t (in Sekunden) bis zum Auftreten der Jodfärbung, in der dritten und vierten Spalte die auf Minuten bezogenen, total und — der grösseren Empfindlichkeit halber — partiell berechneten monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten k'. Die grosse Schnelligkeit der Reaktion, die zumindest in ihren ersten Stadien eine womöglich auf Sekunden genaue Ablesung erforderte, machte zu deren Sicherstellung im allgemeinen Parallelversuche wünschenswert, die sich denn auch bei den einzelnen Umsatzmengen angegeben finden, so dass diesen in der Regel zwei zeitliche Angaben zugeordnet sind. Diesfalls geschah die Berechnung der Konstanten für jeden einzelnen Versuch, bei den „partiellen" derart, dass die Einzelablesungen t_{n+1} mit dem Durchschnitt der Einzelablesungen t_n kombiniert wurden. Für das Koeffizientenmittel wurden nur die „totalen" Konstanten herangezogen, wobei vereinzelte, sichtlich aus der Reihe fallende Werte (insbesondere zu Reaktionsbeginn) ausser Berücksichtigung blieben.

C. Kinetik bei Konstanz der Puffergemischkonzentration.

$$[CH\ COOH] = 0{\cdot}106; \quad (CH\ COO') = 0{\cdot}4.$$

Tabelle 1, Nr. 1—8 enthält die bezüglichen Versuche unter Angabe der J'-Konzentration[2]); die Perjodatkonzentration war in Nr. 1 bis 6 0·0006275, in Nr. 7 0·001255, in Nr. 8 0·000315 Mole/Liter. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst: Der innerhalb jedes Versuches und innerhalb der Versuche mit bloss variiertem $[JO'_4]$

[1]) Die Reagenzien waren Kahlbaumscher bzw. Merckscher Herkunft.

[2]) Das zugesetzte KJ kann, gleich dem KJO_4, bei den herrschenden Verdünnungen als ganz dissoziiert angesehen werden.

Tabelle 1.

$[JO'_4]\cdot 2\cdot 10^4$	t Sek.	k' total	k' partiell
Nr. 1. $[J'] = 0{\cdot}01000$.			
12·55	0		
10·4	1·2	(9·40)	9·40
	0·8	(14·10)	14·10
8·4	2·2	(10·95)	10·68
	2·0	(12·03)	12·82
6·4	5·0	8·08	5·64
	5·6	7·22	4·16
4·4	8·4	7·49	7·24
	9·0	7·00	6·07
2·4	14·4	6·90	6·38
	14·6	6·80	6·16
0·4	28·8	7·18	7·51
	29·4	7·03	7·20
	Mittel:	7·21	
Nr. 2. $[J'] = 0{\cdot}00200$.			
12·55	0		
10·4	7·6	1·485	1·485
	7·6	1·485	1·485
8·4	17·0	1·416	1·362
	17·0	1·416	1·362
6·4	29·0	1·394	1·361
	28·4	1·424	1·433
4·4	46·0	1·368	1·301
	44·4	1·468	1·433
2·4	72·0	1·378	1·358
	73·0	1·361	1·310
0·4	149·6	1·381	1·397
	148·0	1·397	1·426
	Mittel:	1·414	
Nr. 3. $[J'] = 0{\cdot}00100$.			
12·55	0		
10·4	15·8	0·713	0·713
	16·4	0·687	0·687
8·4	33·2	0·725	0·749
	34·0	0·708	0·716
6·4	56·4	0·717	0·716
	57·8	0·699	0·674
4·4	90·8	0·693	0·667
	91·0	0·692	0·662
2·4	149·8	0·663	0·618
	148·2	0·670	0·635
0·4	296·4	0·697	0·728
	295·6	0·699	0·732
	Mittel:	0·697	
Nr. 4. $[J'] = 0{\cdot}00050$.			
12·55	0		
10·4	23·8	(0·474)	0·474
	23·0	(0·490)	0·490
8·4	64·8	0·372	0·310
	62·6	0·385	0·327
6.4	111·6	0·362	0·341
	111·0	0·367	0·345
4·4	179·0	0·351	0·332
	177·6	0·354	0·339
2·4	292·0	0·340	0·320
	290·0	0·342	0·325
0·4	585·0	0·353	0·366
	582·6	0·354	0·369
	Mittel:	0·358	
Nr. 5. $[J'] = 0{\cdot}00020$.			
12·55	0		
10·4	55·2	(0·243)	0·243
	54·8	(0·257)	0·257
8·4	136·8	0·176	0·157
	135·8	0·177	0·159
6·4	230·0	0·176	0·174
	232·4	0·174	0·170
4·4	380·0	0·166	0·151
	380·0	0·166	0·151
2·4	610·0	0·163	0·158
	625·0	0·159	0·148
0·4	1330·0	0·155	0·151
	1310·0	0·158	0·155
	Mittel:	0·167	
Nr. 6. $[J'] = 0{\cdot}00010$.			
12·55	0		
10·4	65·8	(0·171)	0·171
	67·8	(0·166)	0·166
8·4	218·0	0·111	0·0848
	213·2	0·113	0·0873
6·4	371·4	0·109	0·105
	376·6	0·107	0·101
4·4	559·8	0·112	0·121
	558·2	0·113	0·122
	Mittel:	0·111	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$[JO'_4]\cdot 2\cdot 10^4$	t Sek.	k' total	k' partiell
Nr. 7. $[J'] = 0·00100$.			
25·1	0		
20·95	15·2	0·713	0·713
16·95	32·4	0·728	0·739
12·95	54·2	0·733	0·728
8·95	88·2	0·702	0·652
4·95	147·2	0·662	0·602
0·95	309·8	0·634	0·609
		Mittel: 0·695	

$[JO'_4]\cdot 2\cdot 10^4$	t Sek.	k' total	k' partiell
Nr. 8. $[J'] = 0·00100$.			
6·3	0		
5·15	15·4	(0·785)	0·785
	15·2	(0·796)	0·796
4·15	31·2	(0·802)	0·814
	34·4	0·728	0·677
3·15	55·2	0·745	0·738
	58·2	0·714	0·651
2·15	92·8	0·696	0·634
	94·0	0·687	0·613
1·15	154·2	0·662	0·615
	153·8	0·663	0·619
0·15	302·4	0·742	0·823
		Mittel: 0·711	

Tabelle 2.

$[JO'_4]$	$[J']$	k'	$k = \frac{k'}{[J']}$
0·0006	0·01000	7·21	721
0·0006	0·00200	1·414	707
0·0006	0·00100	0·697	697
0·0006	0·00050	0·358	716
0·0006	0·00020	0·167	(835)
0·0006	0·00010	0·111	(1110)
0·0012	0·00100	0·695	695
0·0003	0·00100	0·711	711
			Mittel: 707

(Nr. 3, 7, 8) durchaus konstante monomolekulare Geschwindigkeitskoeffizient erweist sich der Jodionenkonzentration proportional; der Proportionalitätsfaktor k ist im Mittel 707, unter Ausschluss der beiden Messungen mit ganz verdünntem J', deren Abweichungen wohl sehr wahrscheinlich auf kleine Ungenauigkeiten in letzterem Gehalte zurückzuführen sind, immerhin aber auch reell sein könnten. Es ist mithin

$$-\frac{d[JO'_4]}{dt} = k'[JO'_4] = k[J'][JO'_4]$$

und unter den hier herrschenden Bedingungen (Essigsäure 0·1; Acetat 0·4 norm.; $[H^\cdot] = 6·75\cdot 10^{-7}$)

$$-\frac{d[JO'_4]}{dt} = 707\,[JO'_4][J'] \quad 25^\circ.$$

Die Reaktion ist bimolekular. Der Zahlenwert des Geschwindigkeitskoeffizienten resultiert, wie zusammenfassend bemerkt sei, aus Versuchen, bei denen Perjodat im Verhältnisse 4[1]: 1, Jodid (unter Ausschaltung der Versuche Nr. 5 und 6) im Verhältnisse 20 : 1 variiert wurde.

Die sehr befriedigende Konstanz unter diesen weit abgeänderten Bedingungen ist ein Zeichen, dass — in Übereinstimmung mit dem S. 316 Gesagten — der zeitliche Reaktionsverlauf wirklich ausschliesslich der in Rede stehenden Reaktion zuzuordnen ist.

Die Verfolgung der Reaktion unter Wahrung ihres bimolekularen Charakters, also ohne den hier geübten Kunstgriff der Konstanthaltung der Jodionenkonzentration, begegnet, wie schon einleitend bemerkt wurde, wegen ihrer ausserordentlichen Schnelligkeit selbst bei mässiger Konzentration der Komponenten mancherlei Schwierigkeiten. Immerhin gelang es (Tabelle 3), unter geeigneten Bedingungen gerade auch noch einen Fall zu realisieren, bei dem sich die Reaktion durch Bestimmung des jeweils ausgeschiedenen Jods — mittels Ausschüttelung durch Benzol — verfolgen liess. Selbstverständlich ist diese Methode mit erheblich grösseren Fehlern belastet als die sonst von uns benutzte[2].

Tabelle 3.

$[JO'_4]_0 = 0{\cdot}000302$; $[J']_0 = 0{\cdot}00250$. Entnahme: 200 ccm.

t Minuten	Ausgeschiedenes Jod: ccm 0·01 n. As_2O_3	Ausgeschiedenes Jod: (J_2)	Perjodat gef.: ccm 0·01 n. As_2O_3	Perjodat gef.: $[JO'_4]$	Perjodat ber.: $[JO'_4]$	k
0	0	0	12·1	0·000302	—	—
0·5	6·3	0·000157	5·8	0·000145	0·000145	634
1	9·1	0·000227	2·7	0·000067	0·000075	655
					Mittel:	645

Die bimolekular berechneten Koeffizienten

$$k = \frac{2{\cdot}30}{t([JO'_4]_0 - [J']_0)} \log \frac{[J']_0 [JO'_4]_t}{[J']_t [JO'_4]_0}$$

[1] Die Variation wird wesentlich grösser (etwa 150 : 1), sofern man die Konzentrationsveränderung an Perjodat innerhalb des Reaktionsverlaufs mit berücksichtigt.

[2] Die Ausschüttelung des Jods ist bei der erforderlichen Dauer dieses Prozesses schon in Hinblick auf den unvermeidlichen Zeitfehler ungenau.

stehen in guter Übereinstimmung untereinander und befinden sich (Mittel 645) in befriedigendem Einklang mit dem früher gefundenen Werte 707, zumal die hier mitgeteilten Versuche nicht im Thermostaten, sondern bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

D. Kinetik bei Variation der Puffergemischkonzentration.

Die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit und ihrer Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration bei wechselndem Acetat- und Essigsäuregehalt führte zunächst zu einem sehr undurchsichtigen Bild, das erst dann einen Einblick in die hier offenbar sehr verwickelten Verhältnisse gewährte, als so reichliches Versuchsmaterial erbracht war, dass die Einordnung nicht nach wechselndem $\frac{\text{Essigsäure}}{\text{Acetat}}$-Verhältnisse, sondern nach verändertem Essigsäuregehalt bei jeweils konstant gehaltenem Acetatgehalt möglich wurde.

Gleichwie in der vorangehenden Arbeit geben wir auch hier, der angestrebten möglichsten Kürze halber, den zeitlichen Verlauf dieser zahlreichen Versuche ($KJ = 0{\cdot}00100$ norm.; $KJO_4 =$ (rund) $0{\cdot}00060$ molar-norm.) nicht im einzelnen wieder, sondern vereinigen — nach steigendem Acetat geordnet — lediglich die sich aus ihnen errechneten bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten $k = \frac{k'}{[J']}$ in Tabelle 4; diese erwiesen sich — mit wenigen Ausnahmen — als ebenso befriedigend konstant wie bei den oben mitgeteilten Versuchen. Die Ausnahmen betreffen einerseits Gegenwart sehr hoher Acetatkonzentration (2·4 norm.), indem hier die Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich kleiner Essigsäuregehalte[1]) einen schwach sinkenden Gang zeigen, der gewiss nur zum Teil auf den Verbrauch der Essigsäure während der Reaktion zurückzuführen ist; für diese Fälle sind in Tabelle 4 die bezüglichen **Anfangs**werte von k eingetragen (mit * versehen), die von der Trübung durch Begleiterscheinungen wohl am wenigsten berührt sein dürften. Andererseits tritt bei grosser $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ($[H^{\cdot}] \geqq 4{\cdot}10^{-4}$) bereits die Reaktion zwischen JO_3' und J' störend in Erscheinung[2]), was sich durch ein Anwachsen der k-Werte während des Reaktions-

[1]) Bei der sehr geringen Essigsäurekonzentration einiger Versuche könnten die kleinen Mengen Bikarbonat, die mit der in üblicher Weise bereiteten arsenigen Säure in die Lösung geraten, störend wirken. Darum wurde die für die Versuche dieses Abschnittes verwendete arsenige Säure durch Lösen von As_2O_3 in kochendem Wasser hergestellt.

[2]) Vgl. S. 317.

verlaufs äussert; dies tritt naturgemäss bei um so geringerer Essigsäurekonzentration ein, je geringer der Acetatgehalt ist; eine Konstante ist unter diesen Umständen nicht angebbar (vgl. Tabelle 4).

Das Ergebnis dieser Versuche ist sehr eigenartig, wie insbesondere die graphische Darstellung (Fig. 1) erkennen lässt. Demnach ist bei niedrigem Acetatniveau bis etwa 0·1 norm. Acetat die Geschwindigkeit einerseits von der Essigsäure- und somit auch von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration unabhängig und nimmt andererseits mit zunehmendem Acetatgehalt zu. Extrapoliert auf Acetat = 0 ergibt sich der Ge-

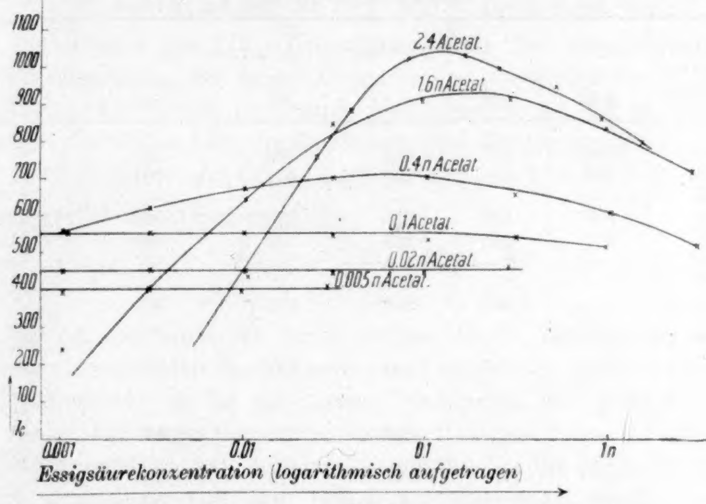


Fig. 1.

schwindigkeitskoeffizient zu etwa 380, welche Grösse somit die Geschwindigkeit darstellt, mit welcher Perjodat und Jodid unter Ausschluss von Acetat[1]) in (essig-)saurer Lösung zu Jodat und Jod reagieren[2]).

Bei höherem Acetatniveau durchläuft die Geschwindigkeit bei Veränderung der Essigsäure- und somit auch der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ein Maximum, das um so steiler wird, je höher das Acetatniveau liegt. Die Lage der Maxima nicht gar weit vom Neutralisationspunkt liesse an eine verzögernde Wirkung sowohl der $H^{\cdot}$- als auch der OH'-Ionen

[1]) Wie überhaupt unter Ausschluss von Neutralsalz; Handversuche zeigten, dass allgemein die Gegenwart von Neutralsalz die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.

[2]) Eine experimentelle Verifikation dieses Zahlenwertes ist aus methodischen Gründen nicht ausführbar.

denken, doch sei der empirische Sachverhalt an dieser Stelle einfach registriert.

Diese Verhältnisse bedingen, wir aus der graphischen Darstellung unmittelbar ersichtlich ist, dass Acetat bei gewissen Essigsäure-($H^{\cdot}$-Ionen-)Konzentrationen beschleunigend, bei anderen verzögernd auf die Reaktion einwirkt.

Tabelle 4.
Zusammenstellung der k-Werte für wechselnde Essigsäure- und Acetatkonzentrationen.

Essigsäurekonzentration (abgerundet)	Acetatkonzentration					
	0·005	0·02	0·1	0·4	1·6	2·4
0·001	396	452	548	558	239	—
0·003	409	454	553	624	404	—
0·005	—	—	—	—	—	273*
0·01	397	450	550	676	643	435*
0·03	411	443	543	700	844	758*
0·04	—	—	—	—	—	880*
0·08	—	—	—	—	—	1020
0·10	—	443	533	699	907	—
0·15	—	—	—	—	—	1002
0·17	—	—	—	—	—	1024
0·3	—	458	542	657	910	989
0·5	—	—	—	—	—	940
0·9	—	—	—	—	—	862
1·0	—	[1])	(513)	610	831	—
1·6	—	—	—	—	—	789
3·0	—	—	[1])	516	708	—
6·0	—	—	—	[1])	—	—
Mittel:	403	450	545	—	—	—

E. Reaktionsmechanismus.

Der bimolekulare Verlauf der Reaktion

$$-\frac{d[JO_4']}{dt} = k[JO_4'][J']$$

lässt über ihren Mechanismus wohl kaum einen Zweifel; sie verläuft offenbar in den Stufen:

$$JO_4' + J' \rightarrow JO_3' + JO'$$
$$JO' + J' + 2H^{\cdot} \rightarrow J_2 + H_2O,$$

deren erste zeitbestimmend ist und deren zweite — ihre ausserordentlich grosse Geschwindigkeit ist aus mancherlei anderen Beobachtungen

[1]) Hier führt die Berechnung zu keiner Konstanz; siehe S. 322 und 323.

evident — sehr wahrscheinlich selbst wieder in Stufen vor sich geht, wohl nach dem Schema[1]:

$$JO' + J' \rightarrow J_2 + O''$$
$$O'' + 2H^{\cdot} \rightarrow H_2O.$$

Die Geschwindigkeit der Reduktion des Perjodats durch Jodid zu Jodat und Jod ist somit nach diesem Mechanismus zeitlich durch die Geschwindigkeit der Oxydation des Jodids zu Hypojodit durch den Perjodatsauerstoff gegeben.

F. Jodionenkatalyse der $JO'_4 - AsO'_2$-Reaktion.

Die Kinetik der JO'_4—J'-Reaktion unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen, das ist bei Gegenwart von arseniger Säure, ist, wie unmittelbar ersichtlich, im Grunde genommen die Kinetik der Jodionenkatalyse der JO'_4—AsO'_2-Reaktion mit dem Mechanismus[2]:

$$JO'_4 + AsO'_2 \xrightarrow{5\cdot5} JO'_3 + AsO'_3,$$

dazu parallel die Reaktionenfolge:

$$JO'_4 + J' \xrightarrow{707}{}^{3)} JO'_3 + JO'$$
$$JO' + AsO'_2 \xrightarrow{3\cdot5\cdot10^{23}}{}^{4)} J' + AsO'_3{}^{5)}.$$

Ihr Zeitmaß wird, wie schon erörtert wurde, im allgemeinen durch den zweitgenannten Reaktionsweg und hier wieder durch dessen erste Stufe beherrscht; es ist von diesem Standpunkt aus diese Katalyse, die den S. 320 angegebenen kinetischen Gesetzen folgt, wo $[J']$ Katalysatorkonzentration ist; die Geschwindigkeit ist ihr proportional, hingegen unabhängig von dem Gehalt an dem einen Reaktionspartner, der arsenigen Säure.

Lassen sich jedoch durch geeignete Konzentrationswahl (Verhältnis $\frac{[AsO'_2]}{[J']}$ möglichst gross) Bedingungen schaffen, unter denen von den auf die beiden Reaktionswege entfallenden Reaktionsanteilen der eine

---

[1] Vgl. E. Abel, l. c.; E. Abel und G. Baum, Monatsh. f. Chemie **34**, 425 (1913).

[2] Die den Pfeilen zugesetzten Zahlen bedeuten die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf molarnormale Konzentration der geschwindigkeitsbestimmenden Partner (25°).

[3] Bezogen auf die der Tabelle 2 entsprechende Acetat- und Essigsäurekonzentration.

[4] Aus der Roebuckschen Geschwindigkeitsgleichung, l. c., mit Zuhilfenahme des JOH-Gleichgewichtes (Bray; Jakowkin) und der von dem einen von uns [A. Fürth, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 57 (1922)] bestimmten Dissoziationskonstanten von JOH berechnet.

[5] Die obige Formulierung der zweiten Stufe ist zwar nicht die einzig mögliche, aber im Zusammenhalt mit der ersten Stufe wohl die einfachste.

(katalysierende) nicht mehr praktisch quantitativ überwiegt, so liegt hier offenbar für den Fall, dass ein Katalysator eine messbare Geschwindigkeit beschleunigt, ein Beispiel streng vorausberechenbarer Katalyse vor. Ein derartiges Beispiel scheint unseres Wissens bisher nur in der Jodionenkatalyse der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion von dem einen von uns[1]) realisiert worden zu sein, mit der die vorliegende Katalyse formal die gleiche Struktur hat, wie dies denn auch in der analog gestalteten Geschwindigkeitsgleichung zum Ausdruck kommt.

Sind k_1 (= 5·5) und k_2 (= 707)[2]) die den beiden Reaktionswegen zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten, a und b die anfängliche Perjodat- und Arsenigsäure-, c die Katalysator- [J']-Konzentration, so ergibt sich für den gesamten Reaktionsfortschritt x durch Superposition der beiden Teilgeschwindigkeiten:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(b - x) + k_2 c (a - x)$$

und integriert

$$t = \frac{2{\cdot}30}{k_2 c + k_1 b - k_1 a} \log \frac{(k_2 c + k_1 b - k_1 x)\, a}{(a - x)(k_2 c + k_1 b)}.$$

Allerdings liegen hier die Katalysebedingungen lange nicht so günstig wie in dem vorerwähnten Fall, nicht nur wegen des hier numerisch sehr ungünstigen Verhältnisses der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten — der Koeffizient der zu katalysierenden Reaktion beträgt je nach den Versuchsbedingungen nur 0·5 bis 2·5%, für die Bedingungen der Tabelle 2 kaum 0·8% des Koeffizienten der katalysierenden —, sondern auch im Hinblick auf die (relativ niedrige) Grenze, die dem Gehalt an arseniger Säure dadurch gezogen ist, dass dieser mit Rücksicht auf die unvermeidliche Versuchsmethodik unterhalb des Perjodatgehalts liegen muss, die Löslichkeit des Perjodats aber nur gering ist (etwa 0·03 Mole KJO_4 pro Liter); auch kann man andererseits mit [J'] kaum unter $2{\cdot}10^{-4}$ hinabgehen[3]).

Wird demgemäss selbst günstigsten Falles nur ein kleiner Bruchteil der Gesamtreaktion auf den direkten Umsatz entfallen können, so lassen sich doch Bedingungen schaffen (Tabelle 5), unter denen dieser, dem indirekten — katalysierenden — Weg parallel verlaufende direkte Reaktionsweg deutlich bemerkbar in Erscheinung tritt[4]). Tabelle 5

[1]) E. Abel, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, **116**, Abt. IIb, Juli 1907.
[2]) Bezogen auf die der Tabelle 2 entsprechende Acetat- und Essigsäurekonzentration.
[3]) Vgl. S. 320.
[4]) Vgl. S. 313, Anm. 3.

enthält neben den bis zum Eintritt der Jodfärbung ($x = b$) gefundenen Zeiten die unter Berücksichtigung der Superposition der Parallelwege berechneten:

$$t = \frac{2{\cdot}30}{k_2 c - k_1 (a - b)} \log \frac{k_2 a c}{(a - b)(k_2 c + k_1 b)},$$

und zum Vergleich hierzu die Zeiten τ, die bei Vernachlässigung des direkten Umsatzes $\left(\frac{k_2}{k_1} \doteq \infty\right)$ aus

$$\tau = \frac{2{\cdot}30}{k_2 c} \log \frac{a}{a - b}$$

folgen. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Zeiten t ist durchaus befriedigend; dort, wo der Unterschied zwischen t und τ deutlich ausserhalb der möglichen Versuchsfehler fällt (insbesondere Horizontalzeile 1, 3, 4), liegt, wie zu erwarten, nur Übereinstimmung mit $t_{ber.}$ und nicht auch mit τ vor. Die Jodionenkatalyse der $JO'_4 - AsO'_2$-Reaktion kann daher zu der noch recht kleinen Gruppe der quantitativ nachweislichen Zwischenreaktionskatalysen gerechnet werden.

Tabelle 5.

$[CH_3COOH] = 0{\cdot}4$; $(CH_3COO') = 0{\cdot}1$.

$[JO'_4]$ a	(AsO'_2) b	$[J']$ c	t gef.	t ber.	τ
$0{\cdot}00587_5$	0·00500	0·00020	12 Min. 28 Sek.	12 Min. 40 Sek.	13 Min. 30 Sek.
$0{\cdot}00570_0$	0·00250	0·00020	3 „ 57 „	3 „ 55 „	4 „ 07 „
$0{\cdot}01380_0$	0·01250	0·00025	11 „ 49 „ 12 „ 17 „	12 „ 01 „	13 „ 24 „
$0{\cdot}01382_5$	0·01000	0·00025	6 „ 49 „	6 „ 31 „	7 „ 17 „
$0{\cdot}01382_5$	0·01250	0·00050	5 „ 50 „	6 „ 16 „	6 „ 39 „
$0{\cdot}01375_0$	0·01250	0·00050	6 „ 22 „	6 „ 25 „	6 „ 48 „
$0{\cdot}01382_5$	0·01000	0·00050	3 „ 30 „ 3 „ 28 „	3 „ 26 „	3 „ 39 „

G. Zusammenfassung.

1. Die Kinetik der Jodbildung aus Perjodat und Jodid (in Acetat-Essigsäurelösungen) gemäss der Gleichung:

$$JO'_4 + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} = JO'_3 + J_2 + H_2O$$

folgt dem bimolekularen Geschwindigkeitsgesetze:

$$-\frac{d[JO'_4]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[J']}{dt} = +\frac{d(J_2)}{dt} = k[JO'_4][J'].$$

Bei den bezüglichen Versuchen wurde Perjodat im Verhältnisse 4 : 1, Jodid im Verhältnisse 20 : 1, bzw.[1] 100 : 1, Acetat im Verhältnisse 480 : 1, Essigsäure im Verhältnisse 3000 : 1, bzw.[1] 6000 : 1 variiert.

2. k ist bei niedrigem Acetatgehalt (bis etwa 0·1 norm.) von der Essigsäure-($H^{\cdot}$-Ionen)-Konzentration unabhängig, vom Acetatgehalt selbst aber abhängig, indem die Konstante mit zunehmender Acetatkonzentration zunimmt; ihr Zahlenwert für (nicht realisierbare) acetatfreie Lösungen ist etwa 380, für 0·1 norm. Acetat im Mittel 545 (25° C.; Zeit in Minuten, Konzentrationen Mole/l).

3. Bei höherer Acetatkonzentration tritt (schwache) Essigsäure-($H^{\cdot}$-Ionen)-Abhängigkeit auf und zwar um so merklicher, je höher der Acetatgehalt ist. Diese Abhängigkeit ist eine derartige, dass die Geschwindigkeitskonstante mit wachsender Essigsäure-($H^{\cdot}$-Ionen)-Konzentration zunächst zu-, späterhin abnimmt, also durch ein Maximum geht. Die diesen Verhältnissen entsprechenden Zahlenwerte der Konstanten wurden im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 239 und 1024, speziell bei Essigsäure = 0·1, Acetat = 0·4 norm. zu 707 gefunden.

4. Der Mechanismus der JO_4'—J'-Reaktion ergibt sich auf Grund ihrer Kinetik zu:

$$JO_4' + J' \rightarrow JO_3' + JO' \quad \text{zeitbestimmend}$$

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} \rightarrow J_2 + H_2O.$$

5. Im Zusammenbestehen von Perjodat, arseniger Säure und Jodid liegt Jodionenkatalyse der JO_4'—AsO_2'-Reaktion[2] vor, deren katalytische Beschleunigung sich befriedigend vorausberechnen lässt.

[1] Unter Einbeziehung der Grenzversuche, die Konstanz nicht mehr ergaben.
[2] Vgl. die vorausgehende Publikation.

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium f. physik. Chemie.

Einfluss der Neutralsalze auf das Potential der Metallelektroden.

Von

G. Poma.

(Eingegangen am 22. 9. 23.)

Mit einigem Erstaunen und viel Vergnügen las ich eine neu erschienene Arbeit von W. A. Arkadjew[1]), worin dieser Autor über die von ihm bei einer Untersuchung der Wirkung einer Anzahl Neutralsalze auf das Potential einer Wasserstoffelektrode erzielten Ergebnisse berichtet. Mit einigem Erstaunen, sagte ich, weil W. A. Arkadjew, nachdem er meine Priorität bei dieser besonderen der experimentellen Untersuchung der Neutralsalzwirkung eingeschlagenen Richtung erkannt hatte, behauptet, dass meine Arbeiten nicht erschöpfend seien, wohl zum Zwecke der Rechtfertigung seiner weiteren Untersuchungen darüber. Er zitiert zwar meine zwei ersten Arbeiten[2]) über den Gegenstand, nicht aber meine wenige Monate nach der zweiten in eben dieser Zeitschrift erschienene dritte Arbeit[3]), worin ich, neben vielen verschiedenen anderen, Versuche beschreibe, die man für substantiell gleich den jetzt von ihm acht Jahre nach mir gemachten halten kann. Ich sagte auch, dass ich mit viel Vergnügen die Arbeit von W. A. Arkadjew las, weil dieses zufällige Zusammenstimmen meine experimentellen Ergebnisse im ganzen sowie die theoretischen Ableitungen, die ich seinerzeit daraus zog, zu bestätigen erlaubte.

Überdies sieht man aus derselben Veröffentlichung von W. A. Arkadjew, dass in gleicher Richtung auch A. N. Sachanow[4]) (1915)

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 192 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 55 (1912); **87**, 196 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 671 (1914).
[4]) Erforschungen im Gebiet Elektrochemie, Diss., Odessa (1915).

gearbeitet hat; er scheint zu den nämlichen Schlüssen gekommen zu sein.

Leider war es mir nicht möglich, Sachanows Schrift aufzutreiben, über welche, soviel ich weiss, nicht einmal das „Chemische Zentralblatt" referierte. Übrigens gab H. S. Harned[1]) noch 1915, wahrscheinlich ohne Kenntnis meiner früheren Arbeiten, eine Notiz über Neutralsalzwirkung auf die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen heraus, wenn sie auf elektrometrischem Wege in sauren oder alkalischen Lösungen bestimmt werden; auch er fand, dass die scheinbare Konzentration jener Ionen wächst, wie wenn das Neutralsalz dem System einen Teil des Lösungsmittels abnähme.

Schliesslich — man wolle mir die Beharrlichkeit verzeihen, womit ich mich bemühe, ein sicheres Prioritätsrecht festzustellen — erschien voriges Jahr ein Artikel von Gösta Åkerlöf[2]) über die von hohen Salzkonzentrationen auf die Verseifungsgeschwindigkeit des essigsauren Äthyls und auf die Aktivität des Wasserstoffions ausgeübte Wirkung.

Das Interesse jenes Artikels besteht darin, dass Gösta Åkerlöf, auf eigene Erfahrung und darauffolgende Berechnungen gestützt, jenes mit dem Zustand der in Lösung befindlichen Elektrolyte eng verbundene Paradoxon, das man gewöhnlich als Neutralsalzwirkung bezeichnet und welches, seitdem es 1887 von Spohr und Arrhenius aufgefunden wurde, nicht aufgehört hat, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen, als bereits aufgeklärt darstellt.

Ein so wichtiges Resultat wird von Gösta Åkerlöf selbst der Tatsache zugeschrieben, dass er endlich einmal die traditionelle Untersuchungsmethode dabei änderte, indem er die gewöhnlichen Versuche bei hohen Salzkonzentrationen über die Reaktionsgeschwindigkeit mit anderen auf ganz verschiedenen Gebieten verband, welche ihm gestatteten, die von den Neutralsalzen auf die Aktivität des Wasserstoffions ausgeübte Wirkung zu bestimmen.

Eine solche Aktivität wäre nichts anderes als die scheinbare Konzentration desselben Ions, wenn sie mit Hilfe von Nernsts Formel nach den Messungen des Potentials einer Wasserstoffelektrode berechnet ist, ohne Rücksicht auf die wahrscheinlichen Anomalien, welche aus der hohen Salzkonzentration der Elektrodenlösungen herrühren möchten.

Nun, wie es ohnehin klar scheint, wiederholt dieser zweite Teil der Åkerlöfschen Arbeit im Grunde, was mit gleicher Erklärungs-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460 (1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 260 (1922).

tendenz, mit gleicher Messungsmethode, im Grossen und Ganzen mit gleichen Resultaten ich selbst schon vor acht Jahren gebracht hatte; nur dass ich mit einer Vorsicht, die ich heute nicht bereue, von *scheinbaren Konzentrationen* redete, während er von *Aktivität* des Wasserstoffions spricht und somit eine vielleicht durch die Tatsachen noch nicht gerechtfertigte Hypothese *implicite* aufstellt.

Überdies beschränkte ich mich nicht auf diese Messungen der elektromotorischen Kräfte, sondern machte auch, immer zum ausgesprochenen Zweck, die Grundlagen der Untersuchung zu erweitern, eine Anzahl Messungen[1]) des auf chemische Gleichgewichte des folgenden Typus von Neutralsalzen ausgeübten Einflusses:

$$RCO_2H + R'OH \rightleftarrows RCO_2R' + H_2O,$$

wo durch R und R' verschiedene alkylische Radikale bezeichnet sind.

Bei dieser Forschung erschienen die nämlichen, in meinen früheren elektromotorischen Forschungen bemerkten Tatsachen, d. h. dass die Phänomene sich entwickeln wie wenn ein Teil des im System vorhandenen Wassers dem unmittelbaren Spiel der in Lösung bestehenden Gleichgewichte entzogen wäre und dies, *ceteris paribus*, in einer um so klareren Weise, je kleiner die Elektroaffinität und daher wahrscheinlich die Affinität für das Wasser eines aus dem Neutralsalz herrührenden Kations ist.

In der Tat, beim Ordnen solcher Kationen nach dem wachsenden Einflusse, welchen ihre Salze sowohl auf das Potential einer Wasserstoffelektrode wie auch die Konstante des schon erwähnten Gleichgewichtes ausüben, erhielt ich folgende bedeutsame Reihe:

Rubidium; Kalium; Natrium; Lithium; Calcium; Magnesium.

Die einzige Tatsache, welche die Möglichkeit zweifelhaft machen kann, dass man diese Phänomene dem Zustandekommen von Hydratationsgleichgewichten in Lösung zuschreiben darf, ist die von mir klargestellte und bisher von niemand widerlegte, nach welcher die auf das Potential einer Wasserstoffelektrode oder auf das homogene Gleichgewicht der Hydrolyse und der Esterifizierung ausgeübte Neutralsalzwirkung als unabhängig von der Verdünnung des Systems erscheint, eine Tatsache, welche — die Erklärungshypothese zugegeben — dem Massenwirkungsgesetz widersprechen würde.

Die von mir bereits angeführten Autoren haben mehr oder weniger komplizierte Berechnungen über die von ihnen erzielten Zahlenresultate

---

[1]) *Poma* und *Albonico*, Rend. Acc. Lincei, 1. Sem., S. 747 und 979; 2. Sem., S. 43 (1915).

bei Anwendung sehr hoher Konzentrationen von Neutralsalzen zusammengestellt; solche Berechnungen unterliess ich, weil ich einen gewissen Zweifel an ihrem Werte nicht verhehlen kann. Nach meinem Urteil haben unsere Resultate vor allem einen qualitativen Wert, weil sie, grosso modo, bloss die Richtungen zeigen, nach denen die Phänomene sich entwickeln; doch kann man nicht im Ernst verlangen, dass solche Resultate dieselben vollständig eindeutig und genau wiedergeben. Denn heute steht nicht nur eine vollständige Theorie der wässerigen konzentrierten Lösungen noch aus, sondern die Komplexität der Phänomene, die auch in ziemlich verdünnten Lösungen vorkommen, ist wahrscheinlich derart, dass sie noch nicht die Schematismen zulässt, welche die mathematische Bearbeitung der physikalischen Phänomene gewöhnlich erfordert.

Padua, Istituto di Chimica industriale della R. Università.
September 1923.

Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. VIII.

Kinetik und Hydroxylioneneinfluss bei der Stufenreaktion Manganat-Formaldehyd-Formiat.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 9. 23.)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde festgestellt, dass die Manganatreduktion durch Formaldehyd als bimolekulare zweistufige Folgereaktion anzusehen ist. Die Oxydation des Formaldehydes durch das Manganat erfolgt nicht direkt, sondern es bildet sich als Zwischenprodukt bei derselben intermediär Formiat, das dann in einer zweiten Reaktionsstufe zu Karbonat weiter oxydiert wird. Die Bruttogleichung unserer Reaktion, welche durch die Beziehung:

$$2\,MnO_4'' + HCHO = 2\,MnO_2 + CO_3'' + 2\,OH' \qquad (1)$$

gegeben ist, lässt sich nach dem bisher gesagten zerlegen in die beiden Teilgleichungen

$$MnO_4'' + HCHO = MnO_2 + HCO_2' + OH' \qquad (2)$$

und

$$MnO_4'' + HCO_2' = MnO_2 + CO_3'' + OH'. \qquad (3)$$

Wie Versuche gezeigt haben, verläuft bei geringen Alkalitäten (0·1 Mole $NaOH$ im Liter), Reaktion (2) etwa 700mal so rasch als

---

[1]) Holluta, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 249 (1923).

Reaktion (3). Da jedoch Reaktion (2) durch Hydroxylionen verzögert wird, während Reaktion (3) durch letztere nach einer anfänglich auftretenden geringen Verzögerung eine Beschleunigung erfährt, so ändert sich dieses Verhältnis sehr stark mit steigender Alkalität. Bei einer Konzentration von 1·0 Molen *NaOH* im Liter verläuft die erstgenannte Reaktion nur mehr etwa 200mal so rasch als die zweite.

Diese in beiden Fällen als ziemlich erheblich zu bezeichnenden Geschwindigkeitsunterschiede zwischen primärer und Folgereaktion, gestatteten es in der vorigen Arbeit, die unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (2) errechneten Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung zur Bestimmung des Hydroxylioneneinflusses auf die Geschwindigkeit der Manganatreduktion durch Formaldehyd heranzuziehen. Diese so berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten zeigten jedoch innerhalb eines Versuches einen mehr oder weniger stark ausgeprägten ansteigenden Gang. Er trat besonders und geradezu sprunghaft dann hervor, wenn die, der Oxydation des Formaldehyds zu Formiat entsprechende Manganatmenge nahezu verbraucht war, also zu einem Zeitpunkt, wo der Formaldehyd im Verschwinden begriffen war und das aus demselben gebildete Formiat seine maximale Konzentration durchschritt.

Dieser Umstand sowie sonstige Störungen legten es nahe zu versuchen, durch Berücksichtigung der beobachteten Folgewirkung in der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten letztere und damit zugleich auch die für den Hydroxylioneneinfluss in erster Annäherung gefundene Beziehung zu überprüfen.

Die bisher untersuchten Folgereaktionen liegen nicht auf dem Gebiete der Oxydationsreduktionsprozesse. Die diesbezüglichen Untersuchungen befassen sich vielmehr meist mit der Behandlung der Verseifung von Estern zwei- und mehrbasischer organischer Säuren und mit der Esterbildung aus solchen Verbindungen. Die Grundsätze für die mathematische Behandlung solcher Reaktionen haben neben Ostwald in neuerer Zeit vor allem Wegscheider[1]), Skrabal[2]) u. a. Autoren gegeben. Besonders aus den Arbeiten der beiden letztgenannten geht hervor, dass sich bei den bisher praktisch durchgemessenen Reaktionen meist einfache Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Teilreaktionen ergeben. Dies ist bei unserer Stufenreaktion nicht zu erwarten. Während bei den bis nun behan-

[1]) Monatsh. f. Chemie **36**, 471, 633 (1915); dort auch die früheren Arbeiten desselben Verf. angeführt.

[2]) Monatsh. f. Chemie **37**, 137 (1916) und eine Reihe späterer Arbeiten.

delten Folgereaktionen sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Teilprozesse nicht bedeutend voneinander unterscheiden (der Quotient aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Teilreaktionen ist meist eine ein-, in selteneren Versuchen eine zweistellige ganze Zahl), ist bei unserer Reaktion gerade das Gegenteil der Fall. Es liefern, wie sich später zeigen wird, bei der mathematischen Behandlung unserer Folgereaktion schon Methoden brauchbare Resultate, die in den erstgenannten Fällen versagen würden.

Bezeichnen wir mit K den Quotienten $\frac{K_2}{K_1}$, wobei K_1 der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (2) und K_2 der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (3) ist und bedeutet ferner a die Anfangskonzentration des Formaldehydes, x die umgesetzte Menge desselben zur Zeit ϑ, b die Anfangskonzentration des Manganats und y die zur Zeit ϑ umgesetzte Menge an Formiat, so erhalten wir für die Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer in ein und demselben Zeitmomente die Werte:

$$C_{HCHO} = a - x,\quad C_{Na_2MnO_4} = b - (x + y), \text{ und } C_{HCO_2Na} = x - y.$$

Nach Skrabal[1]) erhält man durch Integration und Vereinfachung der für Folgereaktionen zweiter Ordnung mit zwei Reaktionsstufen gültigen 4 simultanen Differentialgleichungen die Beziehung:

$$y = a + \frac{K}{1-K} \cdot (a - x) - \frac{a^{1-K}}{1-K} \cdot (a - x)^K. \tag{4}$$

Diese Gleichung fordert zwecks Auflösung inbezug auf K_1 oder K_2 die Kenntnis einer dieser beiden Geschwindigkeitskoeffizienten und ausserdem noch die zweier Konzentrationen. Die erste Bedingung ist wohl bei unserer Reaktion deshalb leicht erfüllbar, weil sich die Teilreaktion (3) derselben leicht isolieren lässt. Der exakten Erfüllung der zweiten Bedingung stellen sich jedoch Hindernisse insofern in den Weg, als keine der bisher üblichen Bestimmungsmethoden von Formaldehyd bzw. Formiat genügend genau ist, um unter unseren Versuchsbedingungen mit $^1/_{100}$ normalen Lösungen durchgeführt werden zu können.

Die von mir angewandte jodometrische Messung des noch vorhandenen Manganates lehrt nur die Grösse $b - (x + y)$ kennen. Es galt daher eine Methode zu finden, bei welcher entweder die Bestimmung einer Konzentrationsänderung zur Ermittlung von K_1 genügt,

[1]) Loc. cit., S. 143.

oder durch welche die Bestimmung der Grösse x oder y ermöglicht wurde. Der ersten Bedingung entspricht annähernd, infolge des besonders grossen Geschwindigkeitsunterschiedes der beiden Teilreaktionen das in der vorigen Arbeit[1]) eingehaltene Verfahren der Konstantenberechnung unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Verhältnisse der Gleichung (2). Die zumindest angenäherte Erfüllung der zweiten Bedingung kann durch Zurückführung der Folgewirkung auf eine Nebenwirkung erreicht werden.

Dies kann leicht dadurch geschehen, dass man die Manganatreduktion durch Formaldehyd von vornherein bei Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Formiat verlaufen lässt. Hierdurch wird der Einfluss des während der Reaktion gebildeten Formiates vollständig zurückgedrängt und da sich die Geschwindigkeitskonstánte der Manganatreduktion bei zehnfachem Überschuss leicht messen lässt, ist auch die Möglichkeit einer mit ziemlicher Annäherung an die tatsächlichen Werte durchführbaren Berechnung von y gegeben. Ganz wesentlich vereinfachen sich in diesem Falle auch die Differentialgleichungen, welche den Vorgang beschreiben.

Unter diesen Versuchsbedingungen haben wir also vom Beginn der Reaktion an zwei Teilvorgänge, die nebeneinander verlaufen und deren Differentialgleichungen sich leicht aufstellen lassen. Bezeichnen wir in Rücksicht auf die bei den Versuchen eingehaltenen Bedingungen die Konzentrationen der reagierenden Stoffe wie folgt:

$$C_{HCHO} = C_1 = a - x, \quad C_{Na_2MnO_4} = C_2 = a - (x + y),$$
$$C_{HCO_2Na} = C = 10a, \quad C_{Na_2CO_3} = C_3 = y,$$

so erhalten wir für die beiden Teilvorgänge die Differentialgleichungen:

$$-\frac{dC_1}{d\vartheta} = K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 \tag{5}$$

$$-\frac{dC_2}{d\vartheta} = K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 + K_2 \cdot C \cdot C_2, \tag{6}$$

während die dritte Gleichung, die sich hier noch aufstellen lässt, nämlich:

$$\frac{dC_3}{d\vartheta} = K_2 \cdot C \cdot C_2 \tag{7}$$

zur Bestimmung von y Verwendung findet.

Setzen wir weiter für $\frac{C \cdot K_2}{K_1} = K$ und dividieren Gleichung (6) durch Gleichung (5), so erhalten wir:

[1]) Loc. cit., S. 255.

$$\frac{-\frac{d C_2}{d \vartheta}}{-\frac{d C_1}{d \vartheta}} = \frac{K_1 \cdot C_1 \cdot C_2 + K_2 \cdot C \cdot C_2}{K_2 \cdot C \cdot C_2}. \tag{8}$$

Nach Einführung von K und durchgeführter Kürzung durch $d\vartheta$ ergibt sich:

$$\frac{d C_2}{d C_1} = 1 + K \cdot \frac{1}{C_1}. \tag{9}$$

Die Kürzung von $d\vartheta$ kann vorgenommen werden, da beide Konzentrationsgrössen auf gleiche Art von ϑ abhängen.

Wird Gleichung (9) integriert, so resultiert die Beziehung:

$$C_2 = C_1 + K \cdot \ln C_1 + I,$$

in welcher I eine Integrationskonstante ist. Diese lässt sich aus zwei für dasselbe Zeitintervall gültigen Konzentrationen C_1 und C_2 berechnen. Wählen wir als solche die der Zeit $\vartheta = 0$ entsprechenden Werte, so erhalten wir:

$$I = -\ln a \cdot K.$$

Setzen wir diesen Wert in die vorige Gleichung ein, so ergibt sich:

$$C_2 - C_1 = K(\ln C_1 - \ln a).$$

Setzen wir die entsprechenden Werte von C_1 und C_2 ein, so erhalten wir nach einer kleinen Umformung die Gleichung:

$$y = K \cdot \ln \frac{a}{a - x} \tag{10}$$

und weiter durch Einsetzen des Wertes für K und durch Umrechnung der natürlichen in Briggsche Logarithmen die Beziehung:

$$K_1 = \frac{C \cdot K_2}{0{\cdot}4343 \cdot y} \cdot \log \frac{a}{a - x}. \tag{11}$$

Diese Gleichung ist ebenso wie Gleichung (4) zeitlos und gestattet es, wenn y und $a - (x + y)$ sowie K_2 bekannt ist, K_1 zu berechnen. Der Wert von y kann, wie bereits erwähnt, aus Gleichung (7) berechnet werden. Da jedoch die Manganatkonzentration bei Gegenwart von Formaldehyd und Formiat viel rascher abnimmt als wie wenn letzteres allein vorhanden ist, so ist zu diesem Zwecke nur die für jedes Zeitintervall, also zwischen den Grenzen ϑ und ϑ' integrierte Gleichung brauchbar. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die jeweilige Manganatkonzentration in den weiter unten angeführten Versuchen durch den Ausdruck $a - (x + y)$ gegeben ist.

Wird alles dies beachtet, so lautet die integrierte Gleichung (7)

$$C \cdot K_2 = \frac{1}{0.4343 \cdot (\vartheta' - \vartheta)} \cdot \log \frac{a - (x + y)}{a - y'} .$$

Aus dieser Beziehung lässt sich einfach der Wert für $a - y'$ berechnen. Zieht man denselben von $a - (x + y)$ ab, so erhält man den Wert $y - y'$, d. h. jene Änderung, welche die Konzentration des Manganates im Zeitintervall $\vartheta' - \vartheta$ infolge der Anwesenheit des Formiates erfährt. Es braucht wohl kaum besonders betont zu werden, dass diese Berechnungsart nur dann angenäherte Werte für y ergibt, wenn während der Zeit für die die Berechnung durchgeführt wurde, die Manganatkonzentration sich möglichst wenig ändert. Da dies im Laufe eines kinetischen Versuches naturgemäss nicht überall gleichmässig erfüllt sein kann, so werden sich Störungen ergeben, über die noch zu sprechen sein wird.

Zur Berechnung von K_1 ist noch die Kenntnis von K_2 erforderlich. Sie kann aus Versuchen gewonnen werden, bei welchen das Manganat in gleicher Anfangskonzentration und bei gleicher Alkalität wie sie in den folgenden Versuchen angewandt wurde, durch im zehnfachen Überschuss vorhandenes Formiat reduziert wird.

Da bei den nun folgenden Versuchen 0·001 Mole Natriummanganat und Formaldehyd, sowie 0·01 Mole Natriumformiat und unterschiedliche Mengen von Natriumhydroxyd als Anfangskonzentrationen verwendet wurden, da weiter alle Versuche bei einer Temperatur von 14·2° durchgeführt wurden, können zur Berechnung von y die bei den Versuchen 9 bis 15 der V. Abhandlung dieser Reihe[1]) erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten herangezogen werden. Ihr Wert ist für die verschiedenen Alkalitäten aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

C_{NaOH}:	0·1	0·2	0·4	0·6	0·8	1·0
K_2:	0·85	0·64	0·68	0·78	0·90	1·00.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten bei den folgenden Versuchen soll an einem konkreten Beispiel erläutert werden. Wir wählen dazu Versuch 6. Da die Alkalität bei diesem Versuch gleich 1·0 ist, so ergibt sich für $C \cdot K_2$ der Wert 0·01. Die Anfangskonzentration des Manganates in diesem Versuche beträgt, ausgedrückt in ccm $^1/_{100}$ norm. Thiosulfatlösung, nach Anbringung der Korrektur, die zufolge des in saurer Lösung bei der Abstoppungsreaktion mittitrierten Mangansuperoxydhydrates notwendig ist, 19·74 ccm. Werden diese

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 279 (1923).

Werte in die integrierte Gleichung (7) eingesetzt, so ergibt sich nach einer kleinen Umformung:

$$\log(a - y') = \log 19{\cdot}74 - 0{\cdot}4343\,(\vartheta - \vartheta') = 1{\cdot}2912,$$

aus welcher Gleichung nun durch Einsetzen der entsprechenden Zeitwerte leicht y und somit auch der Wert $a - x$ erhalten werden kann.

Setzen wir in Gleichung (11) zunächst den Wert für $C \cdot K_2$ und a, letzteren wie alle übrigen Konzentrationen in ccm $^1/_{100}$ norm. Natriumthiosulfat ein, so resultiert:

$$K_2 = \frac{0{\cdot}01}{0{\cdot}4343 \cdot y \cdot f} \cdot \log \frac{19{\cdot}74}{a - x}\,. \tag{12}$$

Die Grösse f in dieser Gleichung ist ein Umrechnungsfaktor, mit welchem sämtliche in ccm Titerlösung ausgedrückten Werte zu multiplizieren sind, damit die Gleichung eine in Molen ausgedrückte Geschwindigkeitskonstante liefert. Da derselbe hinter dem Logarithmus herausfällt, so kommt er nur einmal in der Gleichung vor. Sein Wert ergibt sich aus der Überlegung, dass 0·001 Mole Manganat 19·74 ccm Titerlösung entsprechen zu $\frac{0{\cdot}001}{19{\cdot}74}$. Dies berücksichtigt, nimmt die letzte Gleichung die Form:

$$K_1 = 454{\cdot}4 \cdot \frac{1}{y} \cdot (1{\cdot}2954 - \log[a - x]) \tag{13}$$

an und hat nun die Gestalt erlangt, in welcher sie zur Berechnung von K_1 im Versuche 6 verwendet wurde. Analog wurden die Geschwindigkeitsgleichungen und die y- sowie die $(a - x)$-Werte in allen übrigen Versuchen berechnet.

Tabelle 1.

Versuch Nr. 1; 0·1 Mole $NaOH$.

ϑ	$a - (x + y)$	y	$a - x$	K_1
1·0	9·94	0·14	10·08	806
2·0	6·25	0·22	6·47	851
3·0	4·48	0·27	4·75	885
5·0	4·61	0·35	2·96	909
10·0	0·89	0·46	1·35	980

K_1-Mittelwert: 886

Tabelle 2.

Versuch Nr. 2; 0·2 Mole *NaOH*.

ϑ	$a-(x+y)$	y	$a-x$	K_1
0·5	14·64	0·06	14·70	622
1·0	11·24	0·11	11·35	636
2·0	7·55	0·18	7·73	658
3·0	5·62	0·23	5·85	668
5·0	3·43	0·30	3·73	700
10·0	1·31	0·38	1·69	(818)

K_1-Mittelwert: 647

Tabelle 3.

Versuch Nr. 3; 0·4 Mole *NaOH*.

ϑ	$a-(x+y)$	y	$a-x$	K_1
1·0	13·08	0·13	13·21	415
2·0	9·83	0·22	10·05	412
3·0	7·65	0·29	7·94	422
5·0	5·16	0·39	5·55	437
7·0	3·75	0·46	4·21	452
10·0	2·48	0·54	3·02	467
20·0	0·78	0·70	1·48	(497)

K_1-Mittelwert: 434

Tabelle 4.

Versuch Nr. 4; 0·6 Mole *NaOH*.

ϑ	$a-(x+y)$	y	$a-x$	K_1
1·0	15·33	0·15	15·48	249
2·0	12·66	0·26	12·92	251
3·0	10·04	0·36	10·40	274
5·0	6·23	0·52	6·75	318
7·0	4·69	0·62	5·31	326
10·0	3·13	0·73	3·86	344
20·0	0·96	0·97	1·93	368

K_1-Mittelwert: 317

Tabelle 5.
Versuch Nr. 5; 0·8 Mole $NaOH$.

ϑ	$a-(x+y)$	y	$a-x$	K_1
1·0	15·93	0·17	15·56	248
2·0	12·39	0·31	12·70	240
3·0	10·38	0·42	10·80	255
5·0	7·71	0·60	8·31	256
10·0	4·40	0·94	5·34	247
15·0	2·84	1·13	3·97	252
20·0	1·94	1·26	3·20	256
30·0	0·95	1·43	2·38	262

K_1-Mittelwert: 253

Tabelle 6.
Versuch Nr. 6; 1·0 Mole $NaOH$.

ϑ	$a-(x+y)$	y	$a-x$	K_1
1·0	16·03	0·19	16·22	204
2·0	13·22	0·35	13·57	211
3·0	11·39	0·48	11·87	209
5·0	8·66	0·71	9·37	207
10·0	5·17	0·97	6·14	237
15·0	3·46	1·22	4·68	233
20·0	2·38	1·39	3·77	235
30·0	1·16	1·62	2·78	238
50·0	0·31	1·83	2·14	239

K_1-Mittelwert: 224

In den Versuchen, die alle mit gleichen Anfangskonzentrationen aber bei verschiedenen Alkalitäten durchgeführt wurden, erkennt man bei Betrachtung der in jeder Tabelle berechneten Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten neuerlich die verzögernde Wirkung der Hydroxylionen, wie sie bereits in der vorigen Arbeit festgestellt werden konnte. Die Geschwindigkeitsabnahme ist bei niedrigen Alkalitäten grösser als bei höheren.

Berechnet man zur Kontrolle der Gültigkeit des Wurzelgesetzes, das in der letzten Abhandlung[1]) gefunden wurde, das Produkt

$$K_1 \cdot \sqrt{[OH']} = A,$$

so erhält man folgende Werte:

[1]) Loc. cit., S. 262.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
$C_{OH'}$	0·084	0·164	0·320	0·469	0·606	0·735
$K_1 \cdot \sqrt{[OH']} = A$	257	262	245	217	197	198

Im Gegensatz zu den Versuchen der früheren Arbeit, wo bei den auf diese Weise berechneten A-Werten ein mehr oder weniger ausgeprägtes Schwanken um einen Mittelwert festzustellen war, findet sich hier eine deutlich ausgeprägte sinkende Tendenz derselben mit steigender Hydroxylionenkonzentration. Trägt man die aus obiger Zu-

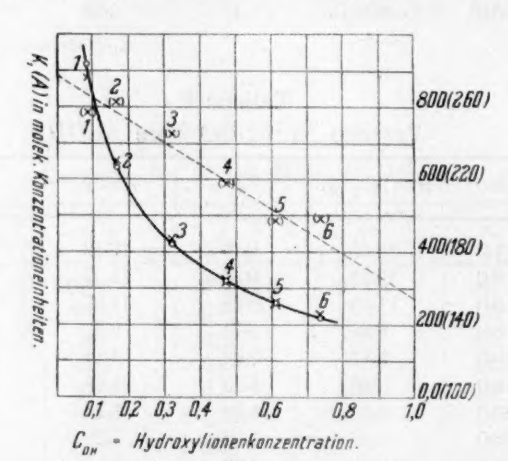


Fig. 1.

sammenstellung ersichtlichen Werte von A als Funktion der Hydroxylionenkonzentration in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, als Schaubild dieses funktionalen Zusammenhanges mit grosser Annäherung eine Gerade, deren Gleichung sich zu:

$$A = 277 - 124 \cdot [OH'] \tag{14}$$

ergibt. Wenn nun dieser Wert für A in die bereits früher abgeleitete Gleichung:

$$K_1 = \frac{A}{\sqrt{[OH']}} \tag{15}$$

eingesetzt wird, so erhält man:

$$K_1 = \frac{277 - 124 \cdot [OH']}{\sqrt{[OH']}}$$

und nach einer kleinen Umformung die Beziehung:

$$K_1 = \frac{277}{\sqrt{[OH']}} - 124 \cdot \sqrt{[OH']}. \qquad (16)$$

Auf Grund dieser Gleichung sind die in Tabelle 7 angeführten Werte von K_1 berechnet.

Tabelle 7.

Versuch Nr.	C_{NaOH}	$C_{OH'}$	K_1 gef.	K_1 ber.	Differenz K_1 gef. – K_1 ber. in %
1	0·1	0·084	886	920	+ 3·8
2	0·2	0·164	647	634	– 2·0
3	0·4	0·320	434	420	– 3·2
4	0·6	0·469	317	320	+ 0·9
5	0·8	0·606	253	258	+ 1·9
6	1·0	0·735	224	216	– 3·6

In Fig. 1 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Die Übereinstimmung ist, wie Figur und Tabelle gleich gut zeigen, eine ganz wesentlich bessere, als in der letzten Arbeit. Es wurde auch in letzterer darauf hingewiesen, dass eine Störung inbezug auf die exakte Gültigkeit des Wurzelgesetzes vorliegen müsse. Diese ist durch Formulierung der Gleichung (16) vollkommen ausgeschaltet worden.

Aus den Tabellen 1 bis 6 ist zu entnehmen, dass ein ansteigender Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb eines Versuches ebenso wie in den früheren Versuchen auch hier feststellbar ist. Während aber früher dieser Gang am stärksten ausgeprägt gegen Ende der ersten Teilreaktion des Gesamtprozesses war, ist hier das Gegenteil der Fall. In unsern Versuchen ist das Ansteigen der Geschwindigkeitskoeffizienten am stärksten in der ersten Hälfte der Formaldehydoxydation durch Manganat wahrzunehmen, ein Umstand, der darauf hindeutet, dass die Ursache dieser Störung in einem Mangel der Berechnungsmethode zu suchen ist. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

Es wurde bereits angeführt, dass die Methode, die zur Berechnung von y führt, nur dann vollkommen richtige Werte liefern kann, wenn der in dem in Rechnung gesetzten Zeitintervall stattfindende Umsatz an Manganat gering ist. Diese Bedingung, der in der zweiten Hälfte des Prozesses ziemlich gut entsprochen wird, ist in der ersten Hälfte desselben nur unvollständig erfüllt. Wir haben es am Reaktionsbeginn, besonders bei niedrigen Alkalitäten mit Manganatumsätzen bis über

30% in dem in Rechnung gesetzten Zeitintervall zu tun. Der tatsächliche Wert von y ist also unter diesen Umständen stets kleiner als derjenige, den die Rechnung liefert.

Diese Differenz, die in Gleichung (11), welche der Berechnung von K_1 zugrunde liegt, sowohl vor, als auch hinter dem Logarithmus erscheint, hat jedoch nur im ersten Falle eine ins Gewicht fallende Bedeutung. Hinter dem Logarithmus, wo sie die Grösse $a - x$ beeinflusst, kommt sie, da sie als Summand auftritt, nicht weiter in Frage. Wie leicht begreiflich ist dies aber wohl vor dem Logarithmus der Fall. Da das y dort im Nenner auftritt, so muss ein solcher Mangel an Genauigkeit in der Berechnung sich im Endresultat dahin äussern, dass die letztere kleinere Koeffizienten ergibt, als sie in Wirklichkeit sind.

Dieser Fehler liesse sich vermindern, wenn man durch graphische Interpolation aus der $a - (x + y)$-Zeitkurve der Gesamtreaktion die Werte von $a - (x + y)$ nur für sehr kleine Zeitabstände berechnet, wo sie sich nur in geringem Masse ändert. Es kann hierdurch die Genauigkeit des ganzen Verfahrens noch beträchtlich erhöht werden. Wie ein Versuch einer solchen Interpolation zeigte, ändern sich die Konstantenmittelwerte hierdurch nur wenig, so dass für unsere Rechnungen die in den Tabellen erhaltenen Werte genügen. Der ansteigende Gang nimmt bei Verwendung solcher für kleine Zeitintervalle errechneter y-Werte naturgemäss ebenfalls stark ab.

Von besonderem Interesse ist ferner die Erweiterung des in der vorigen Arbeit abgeleiteten funktionalen Zusammenhanges zwischen Hydroxylionenkonzentration und Geschwindigkeitskoeffizient. Es scheint daraus hervorzugehen, dass neben dem Einfluss, den die Hydroxylionen auf den Druck und damit auch die Gleichgewichtskonzentration des vom Manganat abgespaltenen Sauerstoffes haben, noch ein zweiter Einfluss der ersteren auf die Reaktionsfähigkeit der Reaktionsteilnehmer für die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion von Bedeutung ist. Dieser zweite Einfluss äussert sich, wie der erste ebenfalls in einer Verzögerung der Reaktion, die aber diesmal direkt proportional der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration ist.

Wie schon in der letzten Arbeit angedeutet wurde, liegt die Ursache dieser Erscheinung wahrscheinlich in einer Einwirkung des Alkalis auf den Formaldehyd, welch letzterer dabei seinen Molekularzustand und damit auch seine Reaktionsfähigkeit ändert. Eine solche Änderung haben Auerbach[1]) und H. u. A. Euler[2]) festgestellt. Sie

[1]) Ber. 38, 2551 (1905).

[2]) Ber. 38, 2833 (1905).

beruht auf einer Art Neutralisationsvorgang beim Zusammenbringen von Formaldehyd und Alkali, der unter Bildung eines Anions von der Form $H_2C(OH)O'$ verläuft. Aus der von Auerbach berechneten Gleichgewichtskonstanten dieses Vorgangs ergibt sich wie in der letzten Arbeit dieser Reihe[1]) bereits näher ausgeführt wurde, dass bei einer Formaldehydkonzentration von 0·001 Molen und einer Alkalität von 0·1 Molen im Liter etwa 0·5%, bei gleicher Formaldehydkonzentration und einer Alkalität von 1·0 Molen im Liter 5·5% des vorhandenen Formaldehydes zersetzt erscheinen. Weiter ergibt sich aus der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante, dass dieser Prozentsatz an zersetztem Formaldehyd direkt proportional der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration wächst. Aus den Gleichungen:

$$O + HCHO + OH' = HCO_2' + H_2O \qquad (17)$$

und

$$O + H_2C(OH)O' = HCO_2' + H_2O \qquad (18)$$

deren Herleitung bekannt ist, ferner aus dem momentanen Verlauf des Neutralisationsprozesses und aus der Hydroxylionenabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration des Anions lässt sich schliessen, dass die Formaldehydoxydation mit steigender Alkalität eine Verzögerung erfahren muss, die proportional ist der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration, wenn nur ein Geschwindigkeitsunterschied zwischen den beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen (17) und (18) angenommen werden kann. Auf den Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung während eines Versuches hat der Ablauf der beiden Reaktionen nebeneinander keinen Einfluss, da die stöchiometrischen Verhältnisse bei beiden gleich sind und ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit Reaktion (18) ebenso zweiter Ordnung verläuft wie Reaktion (17). Ferner muss aus energetischen Gründen darauf geschlossen werden, dass Reaktion (18) langsamer als Reaktion (17) verläuft.

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten wurde ein dem Versuche 1 nachgebildeter Versuch mit den gleichen Anfangskonzentrationen bei einer Temperatur von 24·4° angestellt. Er ergab einen Konstantenmittelwert von 1631. Aus diesem berechnet sich der Temperaturkoeffizient der Manganatreduktion durch Formaldehyd zu 1·85, ein Wert, der mit dem für die Manganatreduktion durch Formiat unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen fast genau übereinstimmt.

---

[1]) Loc. cit., S. 264.

Zusammenfassung.

Es wurden für den speziellen Fall eines zehnfachen Formiatüberschusses die Geschwindigkeitsgleichungen für die Stufenreaktion Manganat-Formaldehyd-Formiat entwickelt. Unter dieser Bedingung lässt sich die Folgewirkung auf eine Nebenwirkung zurückführen, die eine einfachere mathematische Behandlung und infolge der leichten Isolierbarkeit der zweiten Teilreaktion des Gesamtprozesses auch die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der ersten Teilreaktion nur aus der Konzentrationsänderung des Manganates und aus der bekannten Geschwindigkeitskonstanten der Manganatreduktion durch Formiat gestattet.

Die erhaltenen Geschwindigkeitsgleichungen wurden an einer Reihe von bei verschiedenen Hydroxylionenkonzentrationen durchgeführten Versuchen überprüft.

Aus den Resultaten dieser Versuche wurde eine Beziehung zwischen Geschwindigkeitskoeffizienten und Hydroxylionenkonzentration abgeleitet, welche auch die bereits in der VII. Abhandlung dieser Reihe beobachteten Störungen in der Gültigkeit des dort erhaltenen Wurzelgesetzes berücksichtigt.

Es wurde neben der bereits früher gefundenen Verzögerung, welche proportional der Quadratwurzel aus der Hydroxylionenkonzentration war, noch ein zweiter gleichartiger Einfluss der letzteren auf die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion sichergestellt, bei welchem sich eine Proportionalität mit der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration ergab. Diese beiden Einflüsse wirken nebeneinander.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass die Ursache für das Auftreten dieser zweiten Erscheinung eine, unter dem Einfluss der Hydroxylionen erfolgende Bildung eines Anions $H_2C(OH)O'$ ist, welches durch einen Neutralisationsvorgang aus dem Formaldehyd entsteht und langsamer mit Manganat reagiert als der Formaldehyd selbst.

Es wurde der Temperaturkoeffizient der Manganatreduktion durch Formaldehyd bei einer Alkalität von 0·1 Molen im Liter zu 1·85 bestimmt.

Die alkoholische Vergärung des Formaldehyds durch Osmium. II.

Von

Erich Müller.

(Mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 10. 23.)

Durch die Einwirkung von Osmium gelang es[1], den Formaldehyd in neutraler wässeriger Lösung in Kohlensäure und Methylalkohol nach der Gleichung

$$3\,H_2CO + H_2O = CO_2 + 2\,CH_3OH$$

zu zerlegen. Diese Reaktion vollzog sich bei Zimmertemperatur so langsam, dass erst in 30 Tagen durch 3 g *Os* 10 ccm 28%igen Formaldehydes zersetzt waren. Das Bestreben ging dahin, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen die Reaktion zu beschleunigen. Als man dieselbe in einem Kolben vor sich gehen liess, der — mit Rückflusskühler versehen — im siedenden Wasserbad stand, steigerte sich zwar die Gasentwicklung sichtlich, doch war es bei Verwendung von Osmium, welches aus dem Oxyd im Wasserstoffstrom reduziert wurde, einmal nicht möglich, übereinstimmende Resultate zu erhalten und weiter waren die Gasmengen nicht hinreichend, um den Reaktionsverlauf zeitlich verfolgen zu können.

Die Feststellung, dass die Stärke der Katalyse mit der Stärke einer Braunfärbung der Lösung Hand in Hand zu gehen schien, welche auch bei der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure in CO_2 und H_2 durch Osmium gemacht wurde, liess darauf schliessen, dass das

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 3214.

Metall eine in Betracht kommende Katalyse nur im kolloiden Zustande auszuführen vermöchte und erwarten, dass eine wesentlich verstärkte Katalyse in Erscheinung treten würde, wenn man auf den Formaldehyd nicht das Metall, sondern eine Verbindung desselben einwirken liess, denn sofern diese durch den Formaldehyd bis zum Metall reduziert wurde, musste dieses in statu nascendi in der höchstdispersen Form wenigstens vorübergehend auftreten.

Der Verfolg dieses Gedankens, der sich schon bei der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure bewährt hatte, führte auch hier zum Ziele. So wurden bei der Einwirkung von 1 g $Os(OH)_4$ auf

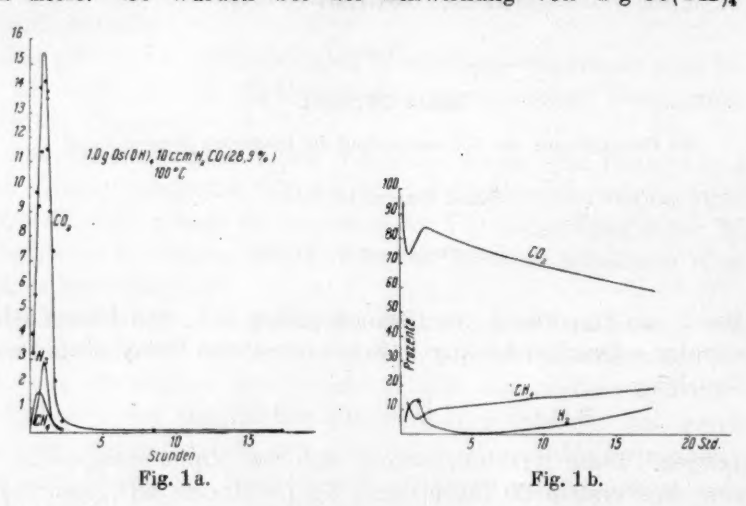


Fig. 1 a. Fig. 1 b.

150 ccm 28 % igen Formaldehydes innerhalb 48 Stunden bei 100° C. etwa 20 Liter Gas entwickelt und aus dem Rückstand liessen sich durch fraktionierte Destillation 16 g reinen Methylalkohols gewinnen. Dabei ging die Geschwindigkeit der Gasentwicklung durch ein Maximum, bei dem nicht weniger als 20 ccm in einer Minute entbunden wurden.

Dieser bedeutende Erfolg in der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gestattete eine häufigere Untersuchung der Zusammensetzung der sich entwickelnden Gase und damit die Verfolgung des Verlaufes der Katalyse.

Von den zahlreichen Versuchsergebnissen sollen nur zwei mitgeteilt werden und zwar der Kürze und Übersichtlichkeit halber nur in graphischer Form in den Fig.[1] 1 und 2. Sie setzen sich aus zwei

[1] Diplomarbeit von Erich Lange, Dresden 1922.

Teilen, aus *a* und *b* zusammen. In *a* kommt jeweils zur Darstellung die Geschwindigkeit der Gasentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit des Erhitzens (Beginn der Zählung ist Eintritt des Siedens des heizenden Wasserbades) und in *b* die prozentische Zusammensetzung der Gase in jedem Zeitmoment.

Zunächst ist zu erwähnen, dass zu Beginn eine kurze Zeit, eine Inkubationszeit zu beobachten ist, die in den Zeichnungen nicht zur Darstellung kommt, während welcher die Gasentwicklung fast völlig ausbleibt. Danach steigt sie im Sinne der Kurven zu einem Maximum an, um dann wieder abzufallen.

Wesentlich ist die Feststellung, dass das entwickelte Gas nicht aus reiner Kohlensäure besteht, sondern dass dieser noch Wasserstoff

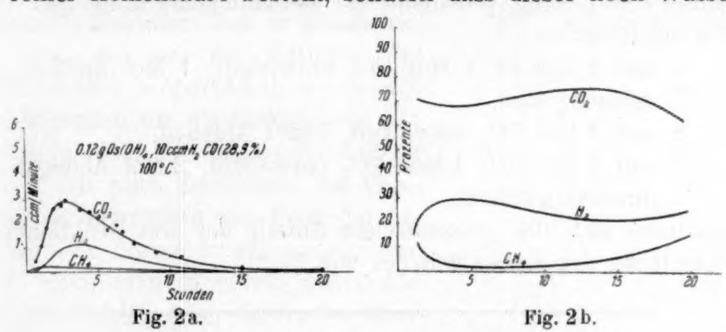


Fig. 2a. Fig. 2b.

und Methan beigemischt ist. Auch Kohlenoxyd konnte — allerdings in nur sehr geringer Menge — nachgewiesen werden.

Es steht danach fest, dass unter den hier eingehaltenen Bedingungen die ursprünglich gesuchte Reaktion

$$H_2CO + H_2O = 2H_2 + CO_2 \qquad (1)$$

eine Rolle spielt. Dass sie nicht ausschliesslich stattfindet, geht aus dem Mengenverhältnis von $H_2 : CO_2$ hervor. In der Hauptsache vollzieht sich die Alkoholbildung nach

$$3H_2CO + H_2O = CO_2 + 2CH_3OH, \qquad (2)$$

während sich noch ein dritter Vorgang hinzugesellt:

$$2H_2CO = CH_4 + CO_2. \qquad (3)$$

Das Mengenverhältnis der drei Gase hängt etwas von den Versuchsbedingungen ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt. In ihr ist verzeichnet die Zusammensetzung des bei vier Versuchen in Summe (bis zum Erlahmen der Katalyse) entwickelten Gesamtgases.

Versuch Nr.	Ansatz	entwickelt ccm			% rund			ccm Lösung / Gramm Os
		CO_2	H_2	CH_4	CO_2	H_2	CH_4	
1	1·00 g $Os(OH)_4$[1], 150 ccm Aldehyd	14250	6320	1080	65	30	5	150
2	0·12 g „ 10 „ „	873	354	50	68	28	4	83
3	0·38 g „ 10 „ „	887	208	72	74	19	7	35
4	1·00 g „ 10 „ „	900	128	95	79	12	9	10

Aus ihr geht hervor, dass steigende Methanbildung sinkende Wasserstoffentwicklung mit sich bringt, dass andererseits mit wachsendem Verhältnis ccm-Lösung : g Osmium die Methanbildung abnimmt.

Da bei Reaktion

1. auf 2 Mol H_2 1 Mol CO_2 entwickelt, 1 Mol Aldehyd verbraucht wird,
2. auf 1 Mol CO_2 entwickelt, 3 Mol Aldehyd,
3. auf 1 Mol CH_4 1 Mol CO_2 entwickelt, 2 Mol Aldehyd verbraucht werden,

so berechnen sich die prozentischen Anteile der drei Reaktionen an der Zersetzung des Formaldehydes wie folgt:

Versuch Nr.	Beteiligung an der Zersetzung des Aldehyds in Prozent durch Reaktion		
	1	2	3
1	9·4	84·4	6·3
2	8·1	87·2	4·8
3	4·8	88·0	7·2
4	2·8	88·9	8·4

Die Alkoholbildung nach Gleichung (2) ist also stets ganz vorwiegend.

Aus der zeitlichen Änderung der Zusammensetzung der Gase lässt sich wohl schwer etwas folgern. Nur der anfangs stets zu beobachtende geringe Gehalt an Wasserstoff deutet auf seine Verwendung zur Reduktion des Osmiumoxydes. Denn die Inkubationszeit, d. h. die Zeit der Reaktionslosigkeit, beruht offenbar darauf, dass die Reduktion des Oxydes zu Osmium sehr langsam vor sich geht. Ist aber einmal das Element

[1]) Das $Os(OH)_4$ wurde aus K_2OsO_4 durch Erhitzen mit viel Wasser bei Gegenwart von Alkohol hergestellt und nach dem Auswaschen an der Luft getrocknet.

gebildet, so beschleunigt es dieselbe, was nunmehr den schnellen Anstieg zum Maximum im Gefolge hat. Und diese Beschleunigung kann man sich dadurch zustandekommend denken, dass, sowie elementares Osmium auftritt, auch die katalytische Zersetzung des Formaldehydes nach Gleichung (1) beginnt, wobei dann der hierbei gebildete Wasserstoff weiteres Oxyd reduziert, so dass also Katalyse und Reduktion sich gegenseitig unterstützen und beschleunigen.

Da hier am Gesamtvorgang der Katalyse die Wasserstoff liefernde Reaktion 1. nur in geringem Umfang beteiligt ist, so ist die durch sie bedingte Beschleunigung der Reduktion des Oxydes keine so bedeutende und daher der Anstieg der Geschwindigkeitskurve zum Maximum kein so plötzlicher, wie man ihn bei der Katalyse der Ameisensäure beobachtet[1]), wo es sich ausschliesslich um die Bildung von CO_2 und H_2 handelt. Der mehr oder weniger jähe Abfall nach Erreichung des Maximums ist nicht allein eine Folge der Abnahme der Formaldehydkonzentration; denn wenn man in einem Zeitpunkte, der später gelegen ist, als der des Maximums, frischen Aldehyd hinzugibt, so steigert sich die Geschwindigkeit der Gasentwicklung verhältnismässig wenig, erreicht jedenfalls nicht entfernt den Maximalwert. Deshalb muss geschlossen werden, dass die in statu nascendi gebildete, höchst disperse und daher höchst aktive Form des Osmiums mehr oder weniger schnell in eine minder disperse und minder aktive Form übergeht.

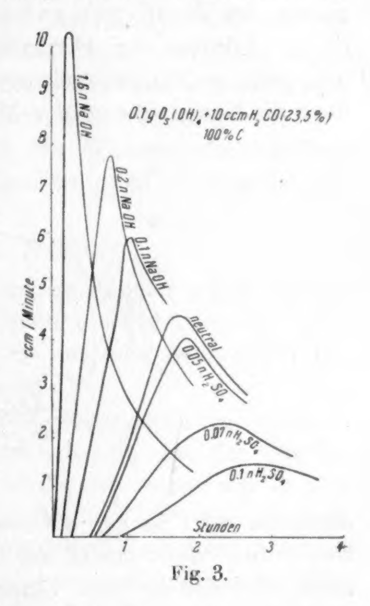


Fig. 3.

Fig. 3[2]) bringt den Einfluss der Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration mit andern Worten den von p_H zur Anschauung. Die Maxima der Geschwindigkeit der Gasentwicklung bzw. der Katalyse erniedrigen und verspäten sich mit steigendem p_H. Dies mag dem Umstand zuzuschreiben sein, dass die Reduktionsgeschwindigkeit des $Os(OH)_4$ zu Os mit der OH'-Konzentration zunimmt. Denn es darf angenommen werden, dass die Katalyse in jedem Zeitmoment der

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 395 (1923).

[2]) Dissertation von Curt Behrisch, Dresden 1923.

Gesamtoberfläche des Osmiums proportional ist. Diese wird bestimmt durch die Entstehungs- und Aggregationsgeschwindigkeit der kolloiden Teilchen. Erstere erzeugt, letztere vernichtet Oberfläche. Vorausgesetzt, dass die Aggregationsgeschwindigkeit durch das verschiedene p_H nicht wesentlich geändert wird, bestimmt die Entstehungsgeschwindigkeit auch in der Hauptsache die zeitliche Oberflächenentwicklung des Osmiums.

Eine Beziehung zu suchen zwischen der Grösse des Maximums und dem p_H der Lösung ist wenigstens bei den alkalischen Lösungen nicht angängig. Denn hier bezieht sich die beigeschriebene Konzentration des *NaOH* nur auf den Beginn des Versuches. Da in alkalischer Lösung der Formaldehyd der Cannizzaroschen Reaktion unterliegt, welche neutralisierende Ameisensäure erzeugt, so kann man über die Konzentration der *NaOH* im Verlaufe des Versuches nichts

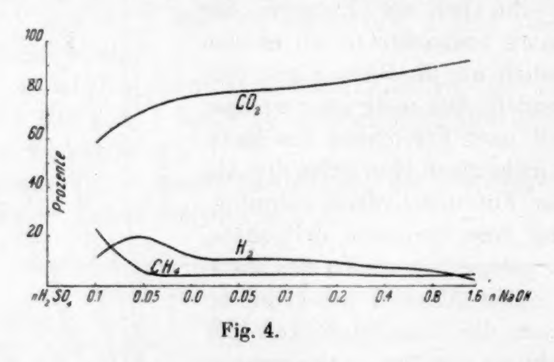


Fig. 4.

aussagen. Der in der stärksten alkalischen Lösung zu beobachtende besonders steile Abfall der Geschwindigkeitskurve hinter dem Maximum ist jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass hier die Konzentration des Formaldehyds nicht nur durch die Katalyse selbst, sondern auch durch die Cannizzarosche Reaktion vermindert wird.

Man könnte denken, dass die Katalyse in eine andere Bahn gelenkt wird wegen dieser Bildung von Ameisensäure, nämlich in die Zersetzung derselben nach

$$HCOOH = H_2 + CO_2.$$

Diese Katalyse findet aber erheblich nur bei Anwesenheit freier Ameisensäure statt[1]) und diese kann die Cannizzarosche Reaktion nicht erzeugen. Fig. 4, welche die durchschnittliche Zusammensetzung der entwickelten Gase in Abhängigkeit von p_H darstellt, zeigt denn

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 307 (1922); **29**, 395 (1923).

auch, dass gerade mit dem Alkalischerwerden der Lösung der H_2-Gehalt der Gase abnimmt und damit der Vergärungsvorgang in immer reinerer Form in Erscheinung tritt.

In noch stärkeren Laugen hört die Katalyse fast vollständig auf. Hier kann ihr Betrag nicht mehr aus der Entwicklungsgeschwindigkeit der Gase ermittelt werden — was auch schon bei der 1·6 norm. $NaOH$ streng genommen nicht angängig ist — weil die Kohlensäure absorbiert wird; sondern man muss den CO_2-Gehalt der Lösung vor und nach dem Versuch bestimmen.

Es ist möglich, dass dieses Aufhören der Katalyse bei starker Alkalität dadurch bedingt ist, dass durch die Cannizzarosche Reaktion vor Erreichung des Siedepunktes der Formaldehyd bereits zerstört ist. Eine Aufklärung nach dieser Seite bot kein Interesse.

Jedenfalls zeigt das Ausbleiben auch der Wasserstoffentwicklung in stark alkalischer Lösung, dass das Osmium nicht befähigt ist, die Katalyse in die Bahn der Reaktion

$$CH_2O + H_2O = H_2 + HCOOH$$

zu lenken, die das Rhodium unter diesen Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit bewirkt[1]), welches aber seinerseits wieder nicht in der Lage ist, in neutraler oder saurer Lösung den Vergärungsvorgang zu inszenieren.

Wenn, wie vermutet, die zu erzielende Höchstgeschwindigkeit der Katalyse reguliert wird durch die Geschwindigkeit, mit der das Osmium aus seiner Verbindung entsteht und durch die, mit der es sich verdichtet, dann ist zu erwarten, dass auch die Form der Osmiumverbindung, welche man auf den Formaldehyd einwirken lässt, aus welcher also durch Reduktion erst das katalysierende Osmium gebildet wird, auf den Umfang der Katalyse nicht ohne Einfluss sein kann. Denn man kann die Entstehungsgeschwindigkeit des Osmiums bzw. die Reduktionsgeschwindigkeit seiner Verbindungen ebenfalls dem Dispersitätsgrad der letzteren proportional setzen und dieser ist am grössten, wenn sie gelöst sind.

Diese Überlegungen führten zu Versuchen, bei denen K_2OsO_4 auf Formaldehyd zur Einwirkung gebracht wurde. Zwei sind durch Fig. 5 dargestellt. Kurve I bezieht sich auf sofortiges Erhitzen, II auf Erhitzen nach sechstägigem Stehen in der Kälte. Der Verlauf der Katalyse unterscheidet sich in beiden Fällen nur wenig. Versuche, welche mit OsO_4 oder K_2OsCl_6 unter sonst gleichen Bedingungen angestellt

---

1) Lieb. Ann. **420**, 241; Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 558 (1921).

wurden, zeitigten das gleiche Ergebnis und brauchen deshalb nicht beschrieben zu werden. Trotzdem hier eine Menge der Verbindungen angewandt wurde, die nur 0·1 g Osmium entsprach, werden Geschwindigkeiten von 20 ccm Gas/Minute erreicht, zu denen bei Benutzung von $Os(OH)_4$ fast die zehnfache Menge benötigt wurde.

Der Umstand, dass die Inkubationszeit und der Anstieg zum Maximum ziemlich unverändert in Erscheinung treten, ob man nun den Formaldehyd in der Kälte Zeit lässt, die Osmiumverbindungen zu reduzieren oder nicht, ob in den letzteren das Osmium 8-, 6- oder 4-wertig ist, lässt schliessen, dass dieselben erst beim Erhitzen zu elementarem Osmium reduziert werden, dass ferner die Reduktion wahrscheinlich zu $Os(OH)_4$ schnell erfolgt und nur dessen Weiterreduktion Zeit erfordert. Man hätte dann also, gleichgültig welche Osmiumverbindung

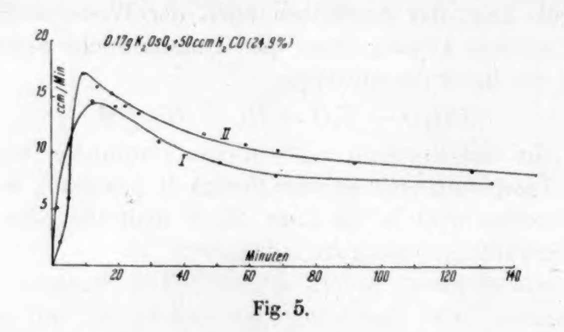


Fig. 5.

man benutzt, vom Eintritt des Siedens an insofern gleichartige Verhältnisse, als die nunmehr zu Os zu reduzierende Verbindung das $Os(OH)_4$ ist, nur eventuell von verschiedenem Dispersitätsgrade. Dass hier beim neutralen Formaldehyd gegenüber der Ameisensäure eine wesentlich verkürzte Inkubationszeit auftritt, ist vielleicht auf die geringere Azidität zurückzuführen. Die Zusammensetzung der Gase, die bei der Einwirkung von OsO_4, K_2OsO_4 und K_2OsCl_6 entwickelt werden, ist ungefähr dieselbe, wie bei der Einwirkung von $Os(OH)_4$. Die Lösungen sind nach dem Erlahmen der Katalyse vollständig kolloid.

Da wir in dem Zerfall des Formaldehydes in Kohlensäure und Methylalkohol einen Vorgang vor uns haben, der mit dem der Hefegärung eine gewisse Ähnlichkeit besitzt, so ist man unwillkürlich veranlasst, Vergleiche zu ziehen. Die Hefe erzeugt bekanntlich das Enzym, welches den Vorgang der Zersetzung des Zuckers in CO_2 und Äthylalkohol veranlasst. Dieses Enzym, welches offenbar die Rolle eines Katalysators spielt, wird direkt nach seiner Erzeugung in der

höchstdispersen Form auftreten und mit der Zeit weniger dispers werden und infolgedessen an Aktivität verlieren. Ist die Hefe gegenwärtig, so wird sie immer wieder erneut hochdisperses Enzym erzeugen und dadurch die enzymatische Wirkung grösser sein, als die des von der Hefe getrennten Enzyms. Hieraus würde folgen, dass das Enzym die Hefe nicht ganz zu ersetzen vermag. Das was die Hefe durch ihren Lebensprozess vollführt, können wir bei unserer Zersetzung des Formaldehyds durch Osmium in gewissem Sinne nachahmen, indem wir nach Erlahmung der Katalyse etwas neue Osmiumverbindung zusetzen, aus der erneut das katalysierende Osmium in hochdisperser Form gebildet wird. Der folgende Versuch zeigt, wie dabei jedesmal die Katalyse auf den Maximalwert ihrer Geschwindigkeit emporschnellt, um dann wieder zu erlahmen.

0·17 g K_2OsO_4 + 50 ccm Formaldehyd (25 %).

Beginn des Siedens nach Minuten	ccm / Gas	ccm / Min.
1	—	—
3—8	56·7	11·3
10—14	57·4	14·4
17—21	55·8	13·9
23—27	52·0	13·0
30—35	56·2	11·2
48—54	54·6	9·1
64—71	56·2	8·0
1 ccm Osmiatlösung zugesetzt		
75—79	60·0	15·0
81—85	52·0	13·0
88—92	44·0	11·0
1 ccm Osmiatlösung		
96—100	62·0	15·5
102—106	50·2	12·5
109—113	40·4	10·1
1 ccm Osmiatlösung		
117—121	60·4	15·1
125—129	48·0	12·0
132—136	36·4	9·1

Die Osmiatlösung enthielt 0·05 g $K_2O_4O_5$ im ccm.

Naturgemäss haben wir hier beim Osmium, als einem anorganischen Katalysator, eine wesentlich grössere Aggregationsgeschwindigkeit der kolloiden Teilchen als sie bei dem organischen Enzym zu erwarten ist. Im Falle der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure konnte ich indessen zeigen [1]), dass auch beim Osmium die Aggregationsgeschwindigkeit durch ein Schutzkolloid — die Gelatine — ganz wesentlich verkleinert werden kann. Bei der Formaldehydzersetzung liess sich Gelatine aus bekannten Gründen nicht anwenden.

Dass bei dem erneuten Zusatz der Osmiumverbindung in dem letzten Versuche nicht erneut eine Inkubationszeit oder richtiger gesagt nicht ein langsamer Anstieg zum Maximum zu beobachten ist, beruht darauf, dass schon elementares Osmium — im Gegensatz zum Versuchsbeginn — anwesend ist und dass dieses, wie bei der analogen Zersetzung der Ameisensäure gezeigt werden konnte, die Inkubationszeit verschwinden lässt.

Herr Otto Ruff machte mich nach Lesen meiner die Zersetzung der Ameisensäure betreffenden Arbeit darauf aufmerksam, dass nach seinen Versuchen [2]) eine Reduktion von $Os(OH)_4$ zu Osmium durch Formaldehyd oder Ameisensäure nicht bewirkt werde. Versuche, welche ich anstellen liess, weisen dagegen auf die Bildung von Osmium hin. Bei dem Widerspruch in den beiderseitigen Ergebnissen bedarf diese Frage noch der Klärung. Sie würde nur meine Auffassung von der Natur des Stoffes, der den Katalysator spielt, und die über das Zustandekommen der Inkubationszeit berühren.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 395.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 429. Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 484.

Dresden, den 28. September 1923.

Verhalten und Eigenschaften von Magnesiumoxyden verschiedener Herkunft.

Von

M. Le Blanc und K. Richter.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 10. 23.)

I. Einleitung.

Das Magnesiumoxyd zeigt bekanntlich je nach der Art des Herstellungsverfahrens (Ausgangsmaterial, Stärke und Dauer des Brennens) ein unterschiedliches Verhalten in Bezug auf seine Reaktionsfähigkeit, das spezifische Gewicht, die Gestalt und Grösse der Teilchen, das Volumen, das eine bestimmte Gewichtsmenge Oxyd im trockenen Zustande einnimmt, und die Fühlbarkeit. Wenn wir von Anderson[1]) absehen, der eine beim Brennen verschieden stark eintretende Polymerisation annahm, finden wir in der Literatur keinen Versuch, dieses verschiedenartige Verhalten von MgO zu deuten.

Anderweitige, hier nicht näher zu erörternde Untersuchungen, in denen die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Oxyde grossen Einfluss auf den Verlauf chemischer Umsetzungen ausübte, lenkten unsere Aufmerksamkeit auf das hier vorliegende Problem, das einer eingehenden Beschäftigung wert erschien. Wir wählten für unsere Arbeit verschiedene Ausgangsmaterialien, die alle unter denselben Bedingungen, d. h. bei gleicher Temperatur und Brenndauer in das Oxyd übergeführt wurden. Ausser der Bestimmung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Oxyde war es von Wichtigkeit, festzustellen, ob sich zwischen ihr und

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 87, 257 (1905); Chem. Zentralbl. I, 658, 1306 (1905).

der Lockerheit, dem spezifischen Gewicht, der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung oder irgend einer speziellen Konstante bestimmte Verhältnisse ergaben.

II. Ausgangsmaterialien.

In der Technik geht man in den weitaus meisten Fällen bei der Herstellung gebrannter Magnesia von den basischen Karbonaten, der Magnesia alba des Handels aus. Nur vereinzelt wird sie aus Magnesiumnitrat oder dem natürlich vorkommenden Magnesit dargestellt. Für diese Arbeit wurden ausser den verschiedenen Formen des basischen Magnesiumkarbonats noch folgende Ausgangsmaterialien gewählt:

Norm. Magnesiumkarbonat: $MgCO_3 \cdot 3H_2O$,
Magnesiumammoniumkarbonat: $Mg(NH_4)_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot 4H_2O$,
der natürlich vorkommende Magnesit $MgCO_3$
und Magnesiumnitrat: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Ihre Wahl geschah sowohl aus praktischem Interesse, wie bei der Magnesia alba, als auch aus wissenschaftlichen Gründen, da wir aus ihren Eigenschaften und denen der daraus hergestellten Oxyde einen tieferen Einblick in die Gründe des verschiedenen Verhaltens zu erlangen hofften. Die Ausgangsmaterialien wurden alle auf ihre chemische Zusammensetzung sorgfältig untersucht, einmal um festzustellen, ob wirklich die gewünschte Verbindung vorlag, zum anderen, ob ihre chemische Konstitution von Einfluss auf das daraus hergestellte Oxyd war. Auch die Frage der Einwirkung etwaiger Verunreinigungen hofften wir zu klären. Die Einzelheiten der chemischen Analyse übergehen wir. Letztere wurde ergänzt durch einige Methoden physikalischer Natur.

Alle Ausgangsmaterialien zeigten Differenzen im Volumen, das die Gewichtseinheit im trockenen Zustande einnahm, obgleich die chemische Zusammensetzung oft die gleiche war. Zur Bestimmung dieses „Trockenvolumens“ diente ein Röhrchen von 10 ccm Inhalt, das auf der einen Seite zugeschmolzen, auf der anderen trichterförmig erweitert war. Es war mit dem zugeschmolzenen Ende in einem Holzfuss befestigt und in $^1/_{20}$ ccm geteilt. Zur Bestimmung wurde 1 g der Substanz, die vorher durch ein feines Metallsieb gerieben war, im Wägeschiffchen abgewogen. Mit einem feinen Pinsel wurde das Präparat derartig in das Röhrchen gebracht, dass es als feiner Staub langsam herniederrieselte. Die Volumenbestimmung geschah dann, ohne vorher das Messrohr irgendwie zu erschüttern. Die Genauigkeit betrug $1-1^1/_2$% des abgelesenen Volumens.

Alle Ausgangsmaterialien wurden mikroskopisch auf ihre kristallinen Eigenschaften untersucht und deren Änderung beim Brennen des Präparates beobachtet.

Endlich wurden auch rein äussere Merkmale, wie Aussehen und „Fühlbarkeit“ bestimmt.

Im Handel ist die Magnesia alba in zwei Modifikationen bekannt, einer leichten und einer schweren. Die Vorschrift für die Herstellung der leichten Form des basischen Karbonats (Magnesium carbonicum levissimum) lautet im Kommentar zum D.A.B. V:

100 Teile krist. $MgSO_4$ in 500 Teilen H_2O
und 100 „ „ Na_2CO_3 „ 500 „ H_2O

werden jedes für sich gelöst, auf 70—80° erwärmt und die $MgSO_4$-Lösung zur Na_2CO_3-Lösung gegeben. Einmal kurz aufkochen lassen, abfiltrieren und auswaschen, bis keine Sulfatreaktion mehr auftritt. Da die Dauer des Kochens von Einfluss auf das entstehende Präparat ist, wurde sie derartig festgelegt, dass nach Erreichung von 95° die Lösung noch 10 Minuten lang, unter ständigem Umrühren, erhitzt wurde. Die Niederschläge wurden alle bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. Zwei basische Karbonate, die nach dieser Vorschrift hergestellt waren, zeigten folgende Zusammensetzung:

Ia:		Ib:
MgO	$= 42{\cdot}87\,\%$	$= 42{\cdot}81\,\%$
CO_2	$= 37{\cdot}66\,\%$	$= 37{\cdot}80\,\%$
H_2O	$= 19{\cdot}47\,\%$	$= 19{\cdot}59\,\%$

Für die Formel: $4\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$ berechnen sich folgende Werte:

$$5\,MgO = 43{\cdot}10\,\%;\quad 4\,CO_2 = 37{\cdot}63\,\%;\quad 5\,H_2O = 19{\cdot}26\,\%.$$

Das Molekulargewicht betrug 467·7. Die Niederschläge waren frei von Sulfat und enthielten nur Spuren von Natrium und Calcium. Das Trockenvolumen betrug bei Ia: 3·88 ccm, bei Ib: 4·12 ccm. Beide Präparate waren von rein weisser Farbe und unfühlbar. Unter dem Mikroskop zeigten sie amorphe Flocken von 0·01—0·1 mm Grösse.

II. Die Vorschrift wurde nun in der Weise modifiziert, dass ein 20%iger Sodaüberschuss angewendet wurde, unter sonst gleichen Bedingungen.

Analysenergebnisse:

IIa:		IIb:
MgO	$= 43{\cdot}35\,\%$	$= 43{\cdot}71\,\%$
CO_2	$= 36{\cdot}27\,\%$	$= 36{\cdot}15\,\%$
H_2O	$= 20{\cdot}38\,\%$	$= 20{\cdot}14\,\%.$

Für die Formel $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ berechnen sich folgende Werte:

$$4MgO = 44{\cdot}14\,\%; \quad 3CO_2 = 36{\cdot}13\,\%; \quad 4H_2O = 19{\cdot}72\,\%.$$

Molekulargewicht: 365·4. An Verunreinigungen waren Spuren von Natrium-, Calcium- und gerade nachweisbare Mengen Sulfation vorhanden. Trockenvolumen: IIa: 5·86 ccm, IIb: 4·25 ccm, also sehr verschieden. Farbe, mikroskopisches Aussehen und Fühlbarkeit waren wie bei I.

III. Bei den folgenden Präparaten wurden die vorgeschriebenen Konzentrationsangaben eingehalten; dagegen der Niederschlag nach dem Vermischen der beiden Lösungen ohne vorheriges Aufkochen sofort abfiltriert. Die Ausbeute war bei diesem Darstellungsverfahren sehr schlecht, da viel Mg^{++} in Form von $Mg(HCO_3)_2$ in Lösung blieb.

Analysenergebnisse:

$$MgO = 42{\cdot}72\,\%; \quad CO_2 = 37{\cdot}91\,\%; \quad H_2O = 19{\cdot}37\,\%.$$

Die Ergebnisse stimmen mit den für I gefundenen Werten nahe überein.

Das Trockenvolumen betrug aber nur 3·16 ccm. Trotz langem Auswaschen war das Karbonat nicht frei von Verunreinigungen zu erhalten. Es enthielt in stärkerem Masse als I und II: Na^+, Ca^{++} und SO_4^{--}. In den anderen äusseren Eigenschaften wie Fühlbarkeit und mikroskopisches Aussehen bestanden keine Unterschiede.

IV. Ausser der Vorschrift des D.A.B. V wurde noch ein in der Technik häufig angewandtes Verfahren benutzt. Sättigt man nämlich eine Aufschlämmung von MgO oder Magnesia alba in Wasser unter Druck mit Kohlensäure, so entsteht je nach der Temperatur eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung des sauren Karbonates $Mg(HCO_3)_2$. Erhitzt man die filtrierte Lösung oder leitet Wasserdampf ein, so fällt ein äusserst voluminöses basisches Karbonat aus[1]. Die Darstellung wurde in der Weise ausgeführt, dass eine wässerige Suspension von reiner Magnesia alba in eine starkwandige Flasche gebracht und in diese gewaschene Kohlensäure unter einem Druck von drei Atmosphären eingepresst wurde. Nach eintägigem Einwirken wurde das überschüssige Karbonat abfiltriert und in die Lösung gewöhnlicher Wasserdampf eingeleitet. Zuerst schied sich norm. Magnesiumkarbonat aus, das mikroskopisch identifiziert werden konnte. Nach 2½ stündigem Einleiten bestand der gesamte Niederschlag nahezu ausschliesslich aus basischem Karbonat, wie die Analyse ergab. Analysenergebnisse:

[1] Pattinson, Wagners Jahresber. 1863, S. 335.

IVa: $MgO = 40{\cdot}76\,\%$ IVb: $MgO = 40{\cdot}43\,\%$
$CO_2 = 33{\cdot}42\,\%$ $CO_2 = 33{\cdot}28\,\%$
$H_2O = 25{\cdot}82\,\%$ $H_2O = 26{\cdot}29\,\%$.

Für die Formel $3\,MgCO_3 \,.\, Mg(OH)_2 \,.\, 5\,H_2O$ berechnet sich die Zusammensetzung:

$$4\,MgO = 40{\cdot}18\,\%;\quad 3\,CO_2 = 32{\cdot}89\,\%;\quad 6\,H_2O = 26{\cdot}93\,\%$$

und das Molekulargewicht 401·4. Das Trockenvolumen fand sich für IVa zu 10·6 ccm, für IVb zu 10·4 ccm. Der Niederschlag zeigte nur eine geringe *Na*-Flammenreaktion und war sonst frei von Verunreinigungen. Im Aussehen und in der Fühlbarkeit war kein Unterschied von den vorherigen Präparaten zu bemerken.

V. Zur Darstellung der schweren Form der Magnesia alba (Magnesium carbonicum ponderosum) fand wieder die Vorschrift im Kommentar zum D.A.B. V Anwendung. Sie lautet:

Eine heisse Lösung von 100 Teilen krist. $MgSO_4$ wird mit einer heissen Lösung von 120 Teilen krist. Na_2CO_3 vermischt und zur Trockne eingedampft, der Niederschlag ausgewaschen bis zum Verschwinden der SO_4^{--}-Reaktion und getrocknet. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem unter I darin, dass einmal das Fällungsmittel im Überschuss angewendet wird, zum andern, dass die Lösung mit dem Niederschlage zur Trockne eingedampft wird. Dadurch werden Niederschläge erzeugt, die weniger voluminös sind und sich sandig anfühlen.

Die nach dieser Methode erzeugten Niederschläge wurden dreimal mit kochendem und dreimal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie zeigten folgende chemische Zusammensetzung:

Va: $MgO = 42{\cdot}48\,\%$ Vb: $MgO = 42{\cdot}37\,\%$
$CO_2 = 37{\cdot}76\,\%$ $CO_2 = 37{\cdot}92\,\%$
$H_2O = 19{\cdot}76\,\%$ $H_2O = 19{\cdot}71\,\%$.

Die für die Formel $4\,MgCO_3 \,.\, Mg(OH)_2 \,.\, 4\,H_2O$ errechneten Werte sind:

$$5\,MgO = 43{\cdot}10\,\%;\quad 4\,CO_2 = 37{\cdot}63\,\%;\quad 5\,H_2O = 19{\cdot}26\,\%.$$

Molekulargewicht: 467·7. Die Niederschläge enthielten noch erhebliche Mengen Verunreinigungen von Na^+, Ca^{++} und SO_4^{--}. Das Trockenvolumen betrug bei Va: 2·60 ccm, bei Vb: 2·92 ccm. Die Präparate hatten ein körnigeres Aussehen als die leichten basischen Karbonate und fühlten sich sandig an.

VI. Von beiden Präparaten wurde vor dem Trocknen je die Hälfte abgetrennt und diese drei Wochen lang mit kaltem Wasser behandelt,

bei zweimaligem Wasserwechsel täglich. Nach dem Trocknen ergab ihre Analyse:

VIa:		VIb:	
MgO	$= 42{\cdot}23\,\%$	MgO	$= 42{\cdot}11\,\%$
CO_2	$= 37{\cdot}91\,\%$	CO_2	$= 37{\cdot}47\,\%$
H_2O	$= 20{\cdot}86\,\%$	H_2O	$= 20{\cdot}42\,\%$.

Ihre Zusammensetzung hatte sich also nicht wesentlich geändert gegen V. Dagegen hatte das Trockenvolumen eine starke Erhöhung erfahren. Es betrug bei VIa: 5·84 ccm, bei VIb: 5·92 ccm. An Verunreinigungen war nur Na^+ durch Flammenfärbung nachweisbar. Das Präparat fühlte sich nicht mehr so sandig an wie V. Durch das lange Auswaschen war das Karbonat also stark dispergiert worden.

Um diese Einflüsse, die sich bei längerem Auswaschen bemerkbar machten, zu klären, schien es ratsam, noch ein weiteres basisches Karbonat daraufhin zu untersuchen. Die Wahl fiel auf ein technisches Präparat der Firma „Merck", das als „leichte" Sorte bezeichnet war. Die Analyse ergab ohne vorheriges Trocknen:

$MgO = 40{\cdot}11\,\%$	Für die Formel	$41{\cdot}51\,\%$
$CO_2 = 35{\cdot}20\,\%$	$4\,MgCO_3 \,.\, Mg(OH)_2 \,.\, 5\,H_2O$	$36{\cdot}24\,\%$
$H_2O = 24{\cdot}69\,\%$	berechnen sich die Werte:	$22.25\,\%$.

Molekulargewicht: 485·7. Dieses technische Erzeugnis war sehr stark mit Na^+ und SO_4^{--} verunreinigt. Daneben waren noch Spuren Fe^{+++} nachweisbar. Im Aussehen und in der Fühlbarkeit war gegenüber den selbst dargestellten leichten basischen Karbonaten kein Unterschied nachzuweisen. Sein Trockenvolumen betrug 6·44 ccm.

VIII. Obiges Präparat wurde nun einen Tag lang ausgewaschen, bei stündlichem Wasserwechsel. Nach siebenstündigem Trocknen bei 150° ergab die Analyse:

$MgO = 41{\cdot}97\,\%$	Für die Formel	$43{\cdot}10\,\%$
$CO_2 = 37{\cdot}53\,\%$	$4\,MgCO_3 \,.\, Mg(OH)_2 \,.\, 4\,H_2O$	$37{\cdot}63\,\%$
$H_2O = 20{\cdot}50\,\%$	berechnen sich die Werte:	$19{\cdot}26\,\%$.

Molekulargewicht: 467·7. Das Trockenvolumen betrug 6·60 ccm. An Na^+ und SO_4^{--} waren nur noch Spuren nachweisbar.

IX. Eine andere Portion des Urpräparates wurde drei Monate lang mit kaltem Wasser behandelt, bei täglichem Wasserwechsel.

Analysenergebnis:

$MgO = 42{\cdot}11\,\%$	Die Formel	$43{\cdot}10\,\%$
$CO_2 = 37{\cdot}92\,\%$	$4\,MgCO_3 \,.\, Mg(OH)_2 \,.\, 4\,H_2O$	$37{\cdot}63\,\%$
$H_2O = 19{\cdot}97\,\%$	verlangt die Werte:	$19{\cdot}26\,\%$.

Trockenvolumen: 7·41 ccm. An Verunreinigungen war nur Na^+ nachweisbar. In den äusserlichen Merkmalen waren keine Änderungen eingetreten.

X. Ein Präparat von gut definierter chemischer Zusammensetzung und Kristallgestalt ist das norm. Magnesiumkarbonat $MgCO_3 . 3H_2O$. Seine Darstellung geschah über die wässerige Lösung des sauren Karbonates $Mg(HCO_3)_2$ (Berzelius), die nach den bereits gemachten Angaben (IV) bereitet wurde. Um ein möglichst reines Präparat zu erhalten, wurde an Stelle der Magnesia alba ein leichtes Magnesiumoxyd genommen, das 14 Tage lang ausgewaschen war, bei wenigstens halbtägigem Wasserwechsel. Nach dreitägiger Einwirkung der Kohlensäure wurde der nichtverbrauchte Niederschlag abfiltriert und die klare Lösung an einem staubfreien Orte im offenen Gefäss stehen gelassen. Bei Zimmertemperatur (18 bis 22°) schied sich durch langsames Verdunsten der Kohlensäure das norm. Karbonat in Form feiner Kristallnadeln ab, die untereinander ein Haufwerk bildeten. Die Kristalle wurden abfiltriert und zwischen Fliesspapier bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Analyse ergab:

$MgO = 29{\cdot}11\,\%$	Für die Formel	$29{\cdot}15\,\%$
$CO_2 = 31{\cdot}71\,\%$	$MgCO_3 . 3H_2O$ berechnen	$31{\cdot}80\,\%$
$H_2O = 39{\cdot}18\,\%$	sich die Werte:	$39{\cdot}05\,\%$

Molekulargewicht: 138·4. Das Trockenvolumen wurde zu 1·69 ccm gefunden. Unter dem Mikroskop zeigten sich kleine längsgestreifte Nadeln, die Doppelbrechung aufwiesen. Nach Groth[1]) sind die Nädelchen sechsseitige Prismen. Das Karbonat war frei von Verunreinigungen.

XI. Während das norm. Karbonat sehr leicht und genau reproduzierbar ist, ist dies bei dem nächsten Ausgangsmaterial, dem Magnesiumammoniumkarbonat $MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 . 4H_2O$ nicht der Fall. Zur Darstellung werden nach der Vorschrift von Divers[2])

2 Mol NH_4Cl und 4 Mol $(NH_4)_2CO_3$

zusammen in Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von 1 Mol $MgSO_4$ in Wasser vermischt. Die Fällung soll nach den Angaben Divers' nach 10 Minuten beginnen und nach einigen Stunden vollendet sein. Trotz reinster Präparate und wiederholt angestellter Versuche unter den obigen Bedingungen dauerte es immer einige Tage, bis sich eine grössere Menge $MgCO_3(NH_4)_2CO_3 . 4H_2O$ gebildet hatte. Da in der

[1]) Chem. Krist. II, 211 (1908).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 475, (1862).

Vorschrift keine Angaben über die Fällungstemperatur (auch nicht über Konzentration) gemacht sind, wurde zuerst mit Lösungen von Zimmertemperatur gearbeitet. Die Analyse des lufttrockenen Niederschlages ergab:

XIa: $MgO = 15.72\%$; $CO_2 = 34.96\%$; $NH_3 = 13.28\%$; $H_2O = 36.34\%$.

Die Formel $MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 . 4H_2O$ verlangt die Zusammensetzung:

$MgO = 15.97\%$; $2CO_2 = 34.86\%$; $2NH_3 = 13.49\%$; $5H_2O = 35.68\%$ und das Molekulargewicht 252.47. Das Präparat enthielt geringe Verunreinigungen von SO_4^{--}. Das Trockenvolumen betrug 2.35 ccm. Unter dem Mikroskop sah man ein Konglomerat von durchsichtigen Kristallen rhombischen Charakters. Die Kristalle zeigten Doppelbrechung.

Modifizierte man die Fällungsvorschrift dahin, dass man die Lösungen nach dem Vermischen erhitzte, so setzte die Fällung bedeutend stärker und schneller ein. In unserem Falle wurde die Lösung schnell auf etwa 80° erhitzt. Unter starkem Aufbrausen fiel ein Niederschlag in Form feiner Flocken aus. Dieser wurde sofort abfiltriert und untersucht. Die Analyse ergab:

XIb: $MgO = 20.05\%$; $CO_2 = 38.41\%$; $NH_3 = 5.79\%$; $H_2O = 35.75\%$.

Da sich aus diesen Werten keine wenigstens naheliegende Formel mit einfachen stöchiometrischen Verhältnissen ableiten liess, lag der Gedanke nahe, ein Gemenge anzunehmen. Unter dem Mikroskop zeigten sich äusserst feine Nädelchen, die alle mit einer Spitze büschelförmig zusammengelagert waren, neben einem körnigen Kristallpulver. Demnach scheint der Niederschlag aus einem Gemenge von norm. Karbonat $MgCO_3 . 3H_2O$ und saurem Magnesiumammoniumkarbonat zu bestehen. An Verunreinigungen enthielt der Niederschlag nur Spuren SO_4^{--}. Sein Trockenvolumen betrug 3.08 ccm.

XII. Als weiteres Ausgangsmaterial wurde der natürlich vorkommende Magnesit $MgCO_3$ gewählt. Das benutzte Präparat wurde von der Firma Kahlbaum bezogen. Die Analyse ergab:

$$MgO = 47.52\% \quad \text{berechnet: } 47.81\%$$
$$CO_2 = 51.83\% \quad \text{„} \quad 52.19\%$$
$$Fe_2O_3 = 0.63\%$$
$$H_2O = 0.02\%.$$

Molekulargewicht: 84.3. Das Trockenvolumen betrug 0.69 ccm. Das Präparat wurde im Achatmörser zerkleinert und zeigte unter dem Mikroskop unregelmässige undurchsichtige feste Teilchen.

XIII. Zur Herstellung eines besonders schweren Oxydes wurde vom Magnesiumnitrat ausgegangen. Dieses wurde durch Auflösen von reiner gebrannter Magnesia in destillierter Salpetersäure hergestellt. Nach zweimaligem Umkristallisieren ergab die Analyse der lufttrockenen Verbindung folgende Zusammensetzung:

	Die Formel	
$MgO = 15{\cdot}56\,\%$	$Mg(NO_3)_2 \,.\, 6H_2O$	$15{\cdot}72\,\%$
$N_2O_5 = 41{\cdot}69\,\%$		$42{\cdot}12\,\%$
$H_2O = 42{\cdot}75\,\%$	verlangt:	$42{\cdot}15\,\%$.

Das Präparat enthielt also rund 1% Wasser mehr, was bei der Zerfliesslichkeit des Magnesiumnitrates nicht Wunder nahm. Verunreinigungen waren nicht nachzuweisen. Das Nitrat wurde nicht in der Form des Hexahydrates direkt zum Brennen verwendet, sondern es wurde erst auf dem Wasserbade weitgehend entwässert und dann im Luftbade bei ungefähr 250° solange erhitzt, bis das Präparat wieder vollkommen trocken war. Dabei verlor es mit dem sechsten Mol Kristallwasser gleichzeitig etwas N_2O_5, welches in Form von NO_2 und O_2 entwich. Die so erhaltene amorphe Masse, deren Zusammensetzung fast der Formel $Mg(NO_3)_2$ entsprach, besass ein Trockenvolumen von 0·94 ccm.

III. Die Darstellung der Oxyde.

Wie eingangs erwähnt, wurden alle Magnesiumpräparate durch Brennen im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 810—820° in der gleichen Weise in Oxyd übergeführt. Die Einbringung der Substanz in den Ofen erfolgte erst, wenn die gewünschte Temperatur erreicht war. Die Brenndauer betrug bei allen Präparaten bis auf einen Fall eine Stunde, bei einer Genauigkeit der Zeitmessung von einer Minute. Es machte sich erforderlich, alle Oxyde zu sieben: denn einerseits neigen die leichten Oxyde zum Zusammenballen, andererseits zeigen die schweren Sorten unter dem Mikroskop verschiedene Teilchengrösse. Als Siebmaterial diente Müllergaze 20 (68 Faden auf 10 mm) und 25 (77 Faden auf 10 mm). Eine Einengung der Teilchengrösse zwischen diese Siebgrössen hatte nur bei den Sorten aus Magnesit und Magnesiumnitrat Erfolg. Der Versuch, die anderen Oxydsorten zwischen zwei Siebgrössen einzuengen, schlug dagegen fehl. Einmal lag dies, wie bei dem Oxyd aus norm. Magnesiumkarbonat, an der Gestalt der Teilchen (langgestreckte Nadeln), zum andern war die Teilchengrösse der Oxyde aus basischem Karbonat geringer als die Maschenweite der verfügbaren Siebe. Im letzteren Falle halfen wir

uns dadurch, dass wir die Präparate möglichst gleichmässig durch Müllergaze 20 rieben und durch Schütteln in einem Glasgefäss, das mit Müllergaze 25 überspannt war, von der grössten Menge feinsten Pulvers befreiten. Da die Oxyde beim Sieben messbare Mengen Kohlensäure und Wasser banden, wurde so verfahren, dass das Ausgangsmaterial erst 40 Minuten vorgebrannt, dann gesiebt und 20 Minuten nachgebrannt wurde. Nach dem Brennen wurde das Oxyd in einem kleinen Exsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten gelassen. Bei Einhaltung dieser Überführungsbedingungen waren die Oxyde nicht nur frei von allen Verunreinigungen durch das Ausgangsmaterial, Kohlensäure und Wasser; die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen waren auch alle leicht reproduzierbar. Nur beim Magnesit musste infolge seiner chemischen Stabilität die Dauer des Erhitzens auf drei Stunden erhöht werden.

IV. Die Untersuchungsmethoden der verschiedenen Magnesiumoxyde.

a) Allgemeines.

Die durch Brennen erhaltenen Oxydpulver zeigen weder dem freien Auge noch unter dem Mikroskop irgendwelche kristallinen Eigenschaften und galten daher nach den früheren Anschauungen als amorph. Erst die röntgenographischen Untersuchungen nach der Methode der regellos orientierten Teilchen von Debye-Scherrer haben gezeigt, dass das amorph aussehende Pulver aus kleinsten Kriställchen besteht. Die Aufnahmen von W. Gerlach und O. Pauli[1]) wurden mit einem Magnesiumoxyd erhalten, das durch Glühen aus $MgCO_3$ hergestellt war. Es wurde gefunden, dass MgO ein flächenzentriertes Würfelgitter darstellt. Wie Herr Dr. Pauli brieflich mitteilte, hat er auch die Oxyde aus künstlichem und natürlich vorkommendem $MgCO_3$, aus künstlichem und natürlich vorkommendem $Mg(OH)_2$, aus Magnesiumnitrat und die käufliche Magnesia usta röntgenographisch untersucht, mit dem Ergebnis, dass die Struktur völlig unabhängig vom Ausgangsmaterial ist. Damit erledigen sich alle Theorien, die das unterschiedliche Verhalten auf Modifikationen und Polymerisationen zurückführen wollen.

Führte man das norm. Magnesiumkarbonat $MgCO_3 . 3H_2O$, das aus kleinen sechsseitigen Nädelchen bestand, durch Brennen in das Oxyd über, so blieb die ursprüngliche Kristallgestalt erhalten. Andere feinkristalline Ausgangsmaterialien, wie das Magnesiumammonium-

[1]) Zeitschr. f. Physik VII, 116 (1921).

karbonat, verhielten sich ebenso. Ausmessungen unter dem Mikroskop ergaben, dass sich die Grösse der Teilchen beim Brennen nur wenig änderte. Der Versuch wurde in der Weise angestellt, dass auf einen Objektträger aus Quarz eine geringe Anzahl von Teilchen des Ausgangsmaterials gebracht und ihre Grösse mikroskopisch festgestellt wurde. Nach einstündigem Erhitzen des Objektträgers mit dem Ausgangsmaterial über dem Bunsenbrenner wurde die Grösse der Teilchen wieder gemessen. Nehmen wir als Beispiel das norm. Magnesiumkarbonat: sein spez. Gewicht ist 1·80, das des daraus hergestellten Oxydes 3·54; daraus ergibt sich das Verhältnis der Molvolumen wie 6·8 : 1. Falls sich dichtes Oxyd, d. h. ein Oxyd, in dem das ganze Volumen von MgO-Teilchen ausgefüllt bzw. beansprucht wird, gebildet hätte, so müsste eine entsprechende Volumenverminderung der einzelnen Teilchen beim Brennen eintreten. In keinem beobachteten Falle stand aber die gemessene Sinterung mit der Verminderung der Masse im Einklang. Weil die Gefahr einer Deformation bei den beobachteten grossen Teilchen relativ gross war, und dennoch nicht beobachtet wurde, so kann auch bei den viel kleineren Teilchen, bei denen sich der Vorgang nicht mikroskopisch nachweisen lässt, die Bildung von Pseudomorphosen ohne wesentliche Änderung der Gestalt vermutet werden. Aus diesen Überlegungen folgt, dass sich im Innern aller Teilchen Hohlräume oder Poren befinden müssen, die jedoch wegen ihrer Kleinheit mikroskopisch nicht sichtbar sind, und wir kommen zu der Vorstellung, dass die mikroskopisch sichtbaren Oxydteilchen, die Sekundärteilchen, in eine grosse Zahl viel kleinerer Teilchen unterteilt sein müssen, die wir als Primärteilchen bezeichnen wollen. Zu ähnlichen Vorstellungen ist insbesondere Mecklenburg beim Studium der Zinnsäuresole gekommen[1]). Über ihre absolute Grösse und Gestalt kann man ohne weiteres nichts aussagen. Es kann nur als wahrscheinlich angenommen werden, dass sie kristalline Struktur besitzen, da sie durch Aggregation der röntgenographisch ermittelten Elementarwürfel entstanden zu denken sind. Wie wir später sehen werden, ist die Art der dispersen Raumerfüllung in den Sekundärteilchen durch die Primärteilchen bei den verschiedenen Oxyden von grundlegendem Einfluss auf ihr physikalisches und chemisches Verhalten.

Die Abhängigkeit im Verhalten mancher fester Reaktionsprodukte von gewissen spezifischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ist

[1]) Freundlich, Kapillarchemie, II. Aufl., S. 866.

von Kohlschütter an einer ganzen Reihe chemischer Umsetzungen gezeigt worden. Hier sei besonders auf die Arbeiten über disperses Aluminiumhydroxyd[1]) und über Bildung und Verhalten von Kupferhydroxyd[2]) hingewiesen. In diesen Arbeiten liess Kohlschütter die verschieden dispersen Produkte durch Umsetzung in flüssiger Phase entstehen. Bei der Darstellung des Magnesiumoxydes durch Glühen, also bei Umwandlung einer festen Phase in eine andere unter Ausscheidung gasförmiger Bestandteile, wird uns dieselbe Mannigfaltigkeit im Verlauf topochemischer Reaktionen entgegentreten, wie wir sie in den erwähnten zwei Arbeiten vorfinden.

b) Trockenvolumen.

Alle Oxyde zeigen eine verschiedene Lockerheit. Diese geht parallel mit dem Volumen, das eine bestimmte Gewichtsmenge *MgO* trocken aufgeschüttet einnimmt. Das Volumen von 1 g im ccm nennen wir, wie schon bei der Untersuchungsmethodik der Ausgangsmaterialien ausgeführt wurde, das Trockenvolumen. Sein Wert wurde für alle Oxyde bestimmt und ist in der Haupttabelle am Schluss der Arbeit angegeben. Die Verhältnisse der Trockenvolumina, wie sie bei den Ausgangsmaterialien untereinander bestanden, waren bei den Oxyden, wenn auch nicht quantitativ, erhalten geblieben. Die Grösse des Trockenvolumens ist abhängig von der Gestalt, Grösse und Dichte der Sekundärteilchen. Wegen der Zusammenwirkung dieser drei Faktoren kann man nur bei extremen Werten der Trockenvolumina Schlüsse auf das physikalische und chemische Verhalten der Oxyde ziehen und auch nur dann, wenn ein oder mehrere Faktoren der direkten Bestimmung zugänglich sind.

c) Trockenvolumen unter Druck.

Es war von weiterem Interesse zu erfahren, wie sich die Trockenvolumina der verschiedenen Oxydsorten unter Druck verhalten würden. Zu diesen Versuchen stand ein Apparat[3]) zur Verfügung, der Drucke bis 318 kg/qcm auszuüben erlaubte. In eine starke Messinghülse war ein Hohlzylinder aus Hartgummi fest eingelassen. In die genau

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **105**, 1 (1918).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 193 (1920). Von den weiteren Arbeiten Kohlschütters und seiner Mitarbeiter sei noch die nach Abschluss unserer Versuche erschienene erwähnt: Über das Verhalten von Calciumoxyd zu Wasser. Referat Chem. Zentralbl. III, 12 (1923).

[3]) Abbildung und genaue Beschreibung bei Drucker und Reiff, Helios **29**, 568 (1922).

ausgeführte Bohrung dieses Hartgummistückes passte ein massiver Stahlstempel gerade so herein, dass er sich ohne Reibung hin und her bewegen liess. Das eine Ende des Hohlraumes konnte mit einem Stahlkern verschlossen werden. Das Ganze war auf einem starken Gerüst aus Bandeisen in vertikaler Lage befestigt. Mit dem Stahlstempel stand ein Gehänge in Verbindung, das den Druck der aufgelegten Gewichte auf jenen übertrug. Eine an der Messinghülse befestigte Millimeterskala und eine Zeigervorrichtung, die mit dem beweglichen Stempel verbunden war, erlaubte die Höhe des Hohlraumes zu messen, der in dem Hartgummizylinder durch die jeweilige Stellung des Stempels erzeugt wurde. Aus der abgelesenen Höhe und dem Durchmesser des Stempels konnte das Volumen rechnerisch ermittelt werden. Wegen der Dimensionen des Apparates mussten die Versuche mit einer Gewichtsmenge von 0·5 g MgO ausgeführt werden. Eine Umrechnung des Trockenvolumens auf 1 g angewandter Substanzmenge (d. h. auf den Wert, den wir bei Anwendung von 1 g erhalten hätten) darf natürlich nicht ausgeführt werden; denn der Druck, der vom Stempel auf das Oxydpulver ausgeübt wird, ist nicht auf die ganze Masse gleichmässig verteilt, sondern ist am stärksten in der Nähe des Stempels, wo das zusammengepresste Pulver an der Hartgummiwand eine starke Reibung erfährt, die nicht proportional mit der angewandten Menge und der dadurch bedingten Höhe des Hohlraumes wächst. Die Tabelle 1 enthält in der ersten Zeile das ge-

Tabelle 1.

Trockenvolumen von 0·500 g MgO aus:

Belastung des Stempels in kg/qcm	IVa	Ia	Va	X	XIII	XII
	Leicht. bes. $MgCO_3$ über $Mg(HCO_3)_2$	Magnesia alba leve	Magnesia alba pond.	$MgCO_3.3H_2O$	$Mg(NO_3)_2$	Magnesit
0	6·09	2·34	1·61	1·56	0·940	0·660
2·00	3·70	1·27	1·050	1·19	0·693	0·576
3·54	3·31	1·187	0·930	1·101	0·648	0·563
7·07	3·08	1·100	0·868	1·082	0·599	0·553
24·8	2·12	0·922	0·746	0·942	0·520	0·534
42·4	1·45	0·868	0·687	0·877	0·484	0·528
60·1	1·25	0·843	0·653	0·843	0·469	0·513
67·2	1·17	0·820	0·648	0·823	0·455	0·510
74·3	1·15	0 809	0·628	0·814	0·452	0·509
83·1	1·09	0·795	0·619	0·792	0·451	0·508
101	1·035	0·772	0·594	0·760	0·435	0·506
255	0·738	0·653	0·503	0·597	0·382	0·464
318	0·679	0·625	0·486	0·554	0·366	0·453

Die mittlere Genauigkeit der Versuche beträgt $\pm 0·3\%$ des Volumens.

wöhnliche Trockenvolumen und darunter die für die entsprechenden Drucke geltenden Volumina von 0·500 g *MgO*.

In Fig. 1 sind die Kurven dargestellt, die man erhält, wenn man im Koordinatensystem auf der Abszisse die Drucke, auf der Ordinate die zugehörigen Volumina abträgt. Die Volumenverhältnisse unter Druck werden von zwei Faktoren abhängig sein: von der durch Form, Grösse und Festigkeit bedingten gegenseitigen Lagerung der Sekundärteilchen und der Zusammendrückbarkeit des einzelnen Sekundärteilchens.

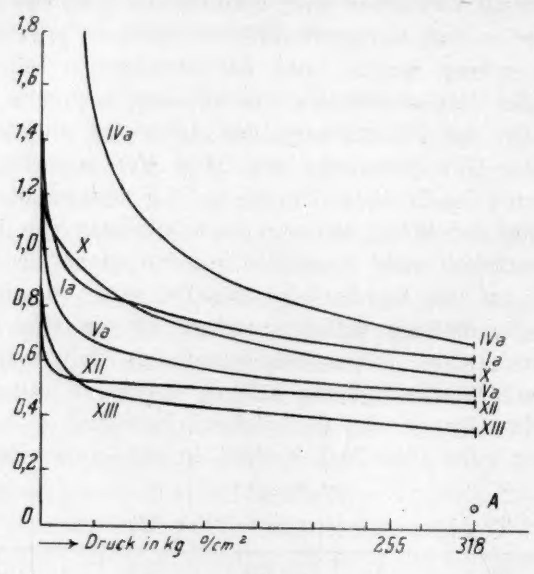


Fig. 1.

Alle Kurven zeigen bei der ersten Einwirkung des Druckes einen steilen Abfall, der bei höheren Drucken immer geringer wird. Die Kurven nehmen dann einen fast linearen Charakter an. Da, wie schon erwähnt, der Druck nicht gleichmässig durch die ganze Masse wirkte, konnte dadurch bei grossem Anfangsvolumen eine Abflachung der Kurve herbeigeführt werden. Dies scheint bei dem Oxyd IVa der Fall zu sein. Vergleichen wir die Trockenvolumina unter einem Drucke von 318 kg/qcm, so zeigen sie bei den verschiedenen Oxyden noch grosse Abweichungen. Denken wir uns das Oxydpulver zu einer homogenen porenfreien Masse zusammengepresst, so folgt aus dem spez. Gewichte 3·59 für dichtes *MgO* (vgl. später) das Volumen von 0·500 g *MgO* zu 0·139 ccm (Fig. 1, Punkt A). Wir sehen also, dass die unter einem

Drucke von 318 kg/qcm erzielten Endvolumina nur zu 20% bis 38% von *MgO*-Masse erfüllt sind. Da man nicht weiss, in welchem Masse sich die die Volumenverhältnisse bedingenden Faktoren überschneiden, können auf diese aus den gefundenen Werten keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden.

Dagegen kann man aus folgenden Betrachtungen schliessen, dass die Festigkeit der Sekundärteilchen sehr gross sein muss. Bei dem höchsten erreichbaren Druck von 318 kg/qcm nehmen die Mehrzahl der Kurven einen fast linearen Verlauf an. Da das unter diesem Drucke gefundene Volumen nur zu 20% bis 38% von *MgO*-Masse erfüllt ist, muss die Stabilität der Sekundärteilchen in bezug auf die Verschiebbarkeit der Primärteilchen als sehr gross bezeichnet werden. Dies wird auch dadurch bewiesen, dass die Oxyde vor und nach der Einwirkung des Druckes in einigen untersuchten Fällen keine Unterschiede zeigten. Bei den Präparaten mit hinsichtlich ihrer Gestalt und Grösse gut definierten Sekundärteilchen liess sich unter dem Mikroskop keine Änderung durch die Zusammendrückung erkennen. Nur bei dem Oxyd aus norm. Karbonat X zeigte sich, dass die langgestreckten nadelförmigen Sekundärteilchen nach dem Versuche zum Teil zerbrochen waren. Aber auch an den Bruchstücken konnte man deutlich die Gestalt der ursprünglichen Teilchen erkennen, ein Zeichen, dass die Lagerung der Primärteilchen zueinander noch nicht beeinflusst wurde. Von den Oxyden X aus norm. Karbonat und XII aus Magnesit wurde das spez. Gewicht vor und nach der Einwirkung des Druckes von 318 kg/qcm bestimmt. Es wurde gefunden:

	X	XII
vorher:	3·5380	3·5248
nachher:	3·5383	3·5249

Es war also keine tiefergehende Anderung im Bau der Sekundärteilchen erfolgt. Berücksichtigt man ferner die Härte der Oxyde XII und XIII — ihre Zerkleinerung musste im Achatmörser erfolgen —, so gelangt man zu der Annahme, dass die Kräfte, die die Primärteilchen zusammenhalten, sehr gross sein müssen. Ob die Stabilität der Sekundärteilchen vielleicht auf einer teilweisen Verwachsung der Primärteilchen untereinander beruht, muss dahingestellt bleiben.

d) Das spezifische Gewicht der Magnesiumoxyde.

In der Literatur finden sich die widersprechendsten Angaben über das spez. Gewicht von *MgO*. Die Werte schwanken zwischen 2·8 und

3·76. Im ersten Augenblick erscheint es wunderbar, dass zwei Substanzen von vollkommen übereinstimmender chemischer Konstitution derartige Differenzen in den Dichten zeigen können. Kristallographische Ursachen, wie verschiedenartige Kristallstruktur, konnten nicht nachgewiesen werden und sind abzulehnen. Die Unterschiede müssen daher auf Hohlräume zurückgeführt werden, in die die Flüssigeit nicht eindringen kann. Die gefundenen Werte stellen also scheinbare Dichten dar. Der Einfluss von Stärke und Dauer des Brennens auf das spez. Gewicht ist von vielen Forschern bestimmt worden[1]. Alle fanden übereinstimmend, dass die Dichte bei starkem und langem Glühen zunimmt. Im vorigen Abschnitt wurde schon erwähnt, dass beim Brennen innerhalb der Sekundärteilchen Hohlräume entstehen, die natürlich Ausgangswege besitzen müssen, da sonst die beim Brennen entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte durch ihren Druck das Teilchen sprengen würden. Die feinen Poren brauchen aber nicht ohne weiteres für Flüssigkeiten passierbar zu sein. Wird durch starkes Erhitzen der Dampfdruck des MgO erhöht, so tritt Sammelkristallisation ein. Dabei dürfte eine Anzahl feiner Poren zum Verschwinden kommen, was zu einer Erhöhung der Dichte führt. Die Möglichkeit, aus dem spez. Gewicht Rückschlüsse auf den Bau der Sekundärteilchen zu ziehen, gab uns Veranlassung, die Dichte einiger Oxydsorten zu bestimmen.

Die Schwebemethode konnte nicht herangezogen werden. Bei geringer Teilchengrösse blieb das Pulver selbst in einem Medium von abweichender Dichte oft tagelang schweben. Bei grossen Teilchen dagegen ging der Austausch zwischen der die Hohlräume erfüllenden Flüssigkeit und der Aussenflüssigkeit so langsam vor sich, dass auf diese Weise keine genauen Resultate gewonnen werden konnten. Dazu kam die Eigenschaft des Magnesiumoxydes, begierig Wasser zu binden. Eine vollkommene Fernhaltung jeder Wasserspur liess sich aber bei der längeren Dauer der Versuche nicht durchführen. Da das sich bildende Hydrat ein bedeutend geringeres spez. Gewicht besass und da ferner durch die Hydratisierung das Porenvolumen geändert wurde, so war die Verwendung vollkommen trockener Substanzen eine Voraussetzung für exakte Messungen. Bei der Pyknomethermethode liessen sich diese Bedingungen bei vorsichtigem Arbeiten leicht realisieren. Zur Anwendung kam ein Pyknometer aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Thermometer und seitlich angesetzter Kapillare mit Strich-

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl., II. Band, II. Teil, S. 387.

marke. Die Kapillare konnte durch ein passendes Glashäubchen luftdicht verschlossen werden. Das Thermometer war in $^1/_{10}$-Grade geteilt und geeicht. Als Füllflüssigkeit diente absoluter Alkohol, der nach Angaben von Winkler[1]) von Wasser und Aldehydverunreinigungen befreit worden war. Die Einzelheiten der Bestimmung übergehen wir und wollen nur noch betonen, dass die Magnesiumoxyde vor Zugabe der Füllflüssigkeit stets im Hochvakuum sorgfältig entlüftet wurden. Jede Bestimmung wurde mindestens doppelt ausgeführt. Die gefundenen Dichten der Magnesiumoxyde gelten für 20° und sind bezogen auf Wasser $D_{4^\circ} = 1$. Die Genauigkeit beträgt 0·0001. Die Dichten sind in Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 2.

Nr.	Ausgangsmaterial	Dichte
Ia	Magnesia alba leve [Fällung]	3·5927
IVa	„ „ „ $[Mg(HCO_3)_2]$	3·5836
Va	Magnesia alba pond.	3·4182
X	norm. $MgCO_3 . 3H_2O$	3·5380
XII	Magnesit	3·5248
XIII	$Mg(NO_3)_2$	3·3316

Wir sehen also, dass sich die einzelnen Oxyde wohl im spez. Gewicht unterscheiden, aber längst nicht in dem Masse, wie es nach der Literatur der Fall sein sollte. Bei den älteren Angaben ist jedenfalls auf völlige Entlüftung des Oxydes meistens kein Gewicht gelegt worden.

Vergleichen wir die Dichten mit den Trockenvolumina unter einem Druck von 318 kg/qcm, so sehen wir, dass die Reihenfolge bei den Oxyden mit grösseren, in Gestalt und Grösse definierten Sekundärteilchen dieselbe geblieben ist (X bis XIII), dass sie dagegen bei denen mit sehr kleinen undefinierten Teilchen Ia und IVa gewechselt hat. Daraus ist zu schliessen, dass unter besonderen Umständen, nämlich bei Oxyden mit gleicher Teilchengrösse, das Trockenvolumen unter höherem Druck Anhaltspunkte für die Grösse des Porenvolumens gibt. Bei sehr kleinen undefinierten Teilchen ist bei einem Druck von 318 kg/qcm noch nicht die rationellste Lagerung der Sekundärteilchen eingetreten, wie auch aus der noch starken Krümmung und Neigung der Kurve IVa (Fig. 1) bei diesem Drucke zu erwarten war. Aus alledem ergibt sich der Schluss, dass ein grösseres Porenvolumen eine grössere

[1]) Berl. Ber. **38**, III, 3612 (1905).

und nicht, wie man etwa erwarten könnte, eine kleinere Dichte bedingt. Dies gilt natürlich streng genommen nur für den Fall, dass die Teilchengrösse dieselbe bleibt und damit die Länge aller Poren, die das Sekundärteilchen kreuz und quer durchsetzen und wohl alle direkt oder indirekt einen Ausgang haben müssen. Zur weiteren Prüfung wurde das spez. Gewicht der Oxyde X und XIII bestimmt, nachdem sie im Achatmörser so fein wie möglich zerkleinert worden waren. Es wurde gefunden für X: 3·5383, für XIII: 3·3329. Bei dem Oxyd aus norm. $MgCO_3 \,.\, 3H_2O$ tritt also eine nur geringe Erhöhung der Dichte ein, während das aus Magnesiumnitrat gewonnene Oxyd nach dem Zerkleinern eine deutliche Erhöhung zeigt. Die Porenlänge kann also bei X keinen bedeutenden Einfluss auf das Eindringungsvermögen der Flüssigkeit haben. Dies ist nur möglich, wenn die Poren genügend weit sind. Bei XIII dagegen muss die Porenweite sehr gering sein, da nur dann die Verkürzung der Porenlänge bzw. die Schaffung neuer Ausgänge, bewirkt durch Zerkleinern der Sekundärteilchen, eine Erhöhung der Dichte bewirken kann.

Von Interesse ist ein Vergleich mit der Dichte von kristallisiertem MgO. So fand Moissan $D_{20} = 3{\cdot}577$, 3·589 und 3·654. Für Periklas, dem natürlich vorkommenden kristallinen MgO fand Scacchi $D = 3{\cdot}75$ und Damour $D = 3{\cdot}674$.

Auf röntgenometrischem Wege lässt sich das spez. Gewicht ermitteln unter Verwendung des von Gerlach und Pauli[1]) gefundenen Wertes für die Länge der Würfelkante des Elementarkörpers

$$a = 4{\cdot}20_5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Nach Rinne[2]) ist

$$S = \frac{n \cdot \text{M.-G.}}{V_z \cdot N} = \frac{4 \cdot 40{\cdot}32}{0{\cdot}606 \cdot 4{\cdot}205^3} = 3{\cdot}58.$$

Die Werte der ermittelten Grenzdichten zeigen sowohl untereinander wie mit dem errechneten Werte nicht unerhebliche Abweichungen. Wird die Genauigkeit der röntgenometrisch ermittelten Kantenlänge des Elementarwürfels zu 1·2‰ angenommen, so kommt man bei Zugrundelegung einer Kantenlänge von $a = 4{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$ cm auf den Wert 3·592 für die ideale Dichte. Dieser Wert stimmt mit dem von uns ermittelten Höchstwert (Ia) von 3·5927 recht gut überein, besonders wenn man bedenkt, dass an dem berechneten Werte noch eventuell eine Korrektur für die Temperatur angebracht werden muss. Das

[1]) Zeitschr. f. Physik VII, 116 (1921).
[2]) Zentralbl. f. Mineralogie 1, 1 (1923).

wahre spez. Gewicht des MgO scheint daher zwischen 3·59 und 3·60 zu liegen. Die bedeutend höheren Dichten des Periklas sind wahrscheinlich auf die stets enthaltenen Verunreinigungen von FeO zurückzuführen. Da unsere Oxyde, die ein hohes spez. Gewicht besassen, völlig frei von Verunreinigungen waren, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass die des Elementarwürfels zu

$$a = 4{\cdot}20_5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}$$

ein klein wenig zu hoch gefunden worden ist, da es denkbar ist, dass bei der Bestimmung des spez. Gewichtes wohl kleinere Werte gefunden werden können, aber niemals höhere. Von anderen Forschern haben Davey und Hoffman die Kantenlänge zu $4{\cdot}18 \cdot 10^{-8}$ cm, Schiebold zu $4{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$ cm bestimmt, also niedriger als Gerlach und Pauli.

e) Adsorption von Farbstoffen durch Magnesiumoxyd[1]).

Von allen Unterschieden der Magnesiumoxyde inbezug auf ihr Verhalten ist der für die Wissenschaft und Technik wichtigste der der Reaktionsfähigkeit. Im heterogenen System mit Magnesiumoxyd als Bodenkörper und irgendeiner flüssigen Phase, kann man sich die Wechselwirkung auf dreierlei verschiedene Weise vollzogen denken. Im ersten Falle erleidet das Magnesiumoxyd überhaupt keine tiefergehende chemische Veränderung, sondern der Prozess spielt sich nur auf der Oberfläche der Primärteilchen ab. Einen Vorgang dieser Art stellt die Adsorption von Farbstoffen dar. Die anderen zwei Arten der Umsetzungsmöglichkeiten führen zu chemisch verschiedenen Endprodukten, entweder zur Bildung praktisch unlöslicher, oder zur Bildung löslicher Magnesiumverbindungen. Als einfachste Beispiele für diese Fälle mögen die Hydratation und die Auflösung durch Schwefelsäure gewählt werden. Die adsorbierte Menge steht bekanntlich unter vergleichbaren Umständen immer in bestimmtem Verhältnis zur Grösse der aktiven Oberfläche. Unter aktiver Oberfläche sei die gesamte von Flüssigkeit benetzte Fläche verstanden. Sie ist in vorliegendem Falle abhängig von der Porenweite und von der Grösse der Primärteilchen.

Zur Ausführung der Versuche darf keine wässrige noch Wasser enthaltende Farbstofflösung verwendet werden, da die Hydroxydbildung das Resultat fälschen würde. Es wurde daher absoluter Alkohol als Lösungsmittel angewandt, der nach der schon angeführten Methode wasserfrei dargestellt wurde. Durch Ausprobieren wurde Patentblau am geeignetsten gefunden; denn es ist in genügendem Masse alkohol-

---

[1]) Vgl. dazu Mecklenburg, loc. cit.

löslich und wird von *MgO* stark adsorbiert. Zur Verwendung kam eine Lösung von 40 mg im Liter. Davon wurden für einen Versuch 25 ccm (= 1 mg Patentblau) abpipettiert und mit 50 mg *MgO* geschüttelt, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Die einzelnen Oxyde unterschieden sich schon sehr stark in der Geschwindigkeit, mit der der Endzustand eintrat. Bei den Präparaten aus leichtem basischen Magnesiumkarbonat dauerte es ungefähr drei Stunden, wesentlich länger bei dem aus schwerem basischen Karbonat, und die Oxyde mit grossen Sekundärteilchen brauchten gar einen Tag, bis der Sättigungszustand erreicht war. Brachte man das angefärbte Oxydpulver in reinen Alkohol, so gab es an diesen Farbstoff ab, doch blieb ein Rest zurück. Bei der Dauer dieser Versuche liess es sich nämlich nicht vermeiden, dass Wasserspuren aus der Luft in die Lösung gelangten. Dadurch entstanden geringe Mengen $Mg(OH)_2$, die den Farbstoff viel fester hielten als das Oxyd.

Die Abtrennung der festen von der flüssigen Phase erfolgte durch Zentrifugieren. Zur Bestimmung der nicht adsorbierten Farbstoffmenge dienten Vergleichslösungen, die sich in Reagensgläsern befanden. Der Unterschied zwischen je zwei Röhrchen betrug 10% der Anfangskonzentration. In Tabelle 3 ist der Betrag der adsorbierten Farbstoffmenge in Prozenten der angewandten Menge verzeichnet. Die Genauigkeit betrug ± 2—3%.

Tabelle 3.

Nr.	Adsorbierte Menge in %
Ia	90
IVa	75
Va	28
X	80
XII	53
XIII	13

Nach zunehmender Adsorptionsfähigkeit geordnet lautet die Reihenfolge: XIII, Va, XII, IVa, X, Ia. Nach abnehmender Dichte geordnet: XIII, Va, XII, X, IVa, Ia. Die Reihenfolge ist also dieselbe geblieben bis auf X und IVa, die ihre Plätze getauscht haben. Ein zwingender Grund, dass die Dichte ein Masstab für die Adsorptionsfähigkeit sein soll, liegt nicht vor, da bei dem spez. Gewicht nur die Porendimensionen, bei der Adsorption aber ausserdem die Grösse der Primärteilchen von Einfluss ist. Vielleicht hängt in unserem Falle die Übereinstimmung mit der gleichmässigen Überführung in das Oxyd zu-

sammen. Bei längerem und starkem Brennen tritt infolge des erhöhten Dampfdrucks des *MgO* Sammelkristallisation ein, die zu „grossen“ Primärteilchen führt. Durch die dabei auftretende Porenerweiterung muss sich das spez. Gewicht erhöhen, was auch experimentell nachgewiesen ist, gleichzeitig aber muss sich die aktive Oberfläche verkleinern. Liegt ein Magnesiumoxyd mit grosser Dichte vor, so kann es gut oder wenig reaktionsfähig sein, je nachdem es kleine oder grosse Primärteilchen hat, ist dagegen das spez. Gewicht gering, so kann es sich nur um ein mittelmässiges oder schlecht reaktionsfähiges Präparat handeln.

Da die Möglichkeit bestand, dass der Sättigungszustand bei der Farbstoffadsorption nicht völlig erreicht war, weil das Oxyd vor Zugabe der Farbstofflösung nicht entlüftet worden war, wurde ein Versuch in der Weise angestellt, dass das Präparat vor dem Versetzen mit der Farbstofflösung mittels Gaedepumpe völlig entlüftet wurde. Zur Verwendung gelangte Oxyd IVa. Der so gefundene Adsorptionswert stimmte mit dem unter gewöhnlichen Verhältnissen bestimmten Werte innerhalb der Fehlergrenze gut überein.

f) Hydratation.

Von noch grösserem Interesse als die Adsorption ist die Geschwindigkeit der Umsetzung von *MgO* in wässriger Phase. Als wichtigstes und einfachstes Beispiel ist schon die Umsetzung des Oxydes zu Hydroxyd erwähnt worden. Die äussere Gestalt der Teilchen bleibt bei diesem Vorgange erhalten, wie die mikrophotographischen Aufnahmen (Fig. 2) zeigen. Die Vergrösserung ist 38fach linear. *A* ist das ursprüngliche Ausgangsmaterial (X) $MgCO_3.3H_2O$, *B* ist das über das Oxyd durch Behandeln mit Wasser dargestellte $Mg(OH)_2$. Die dritte Aufnahme *C* zeigt ein Hydroxyd aus schwerem basischen Magnesiumkarbonat, das eine sehr geringe Teilchengrösse im Verhältnis zu *B* aufweist.

Eine rein chemische Methode zur Bestimmung von Oxyd neben Hydroxyd konnte nicht gefunden werden. Daher musste das gewichtsanalytische Verfahren, bei dem durch Differenzwägung die Menge des gebundenen Wassers ermittelt wird, so modifiziert werden, dass die Resultate sicher reproduzierbar wurden. $Mg(OH)_2$ ist nach van Bemmelen[1]) im trockenen Raume bei Temperaturen bis 350° beständig. Es wurde zuerst versucht, ein Gemenge von Oxyd und Hydroxyd, wie

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **26**, 237 (1882).

A.



B.



C.

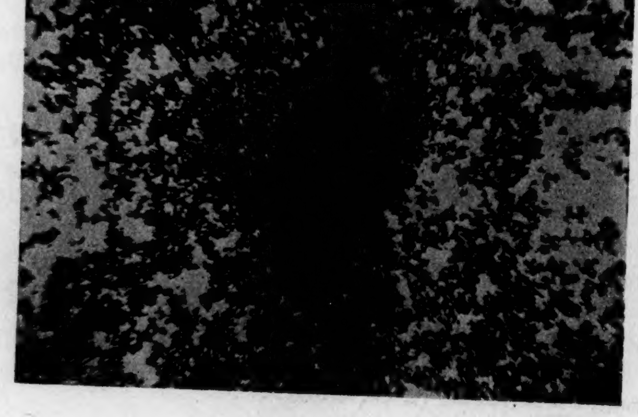


Fig. 2.

es bei der Hydratation auftritt, durch schnelles Erhitzen im kohlensäurefreien trockenen Luftstrom von anhaftendem Wasser zu befreien. Dabei zeigte es sich, dass trotz der kurzen Zeit die geringen Mengen Kapillarwasser genügten, um eine fast quantitative Umsetzung zu $Mg(OH)_2$ herbeizuführen. Diese Methode musste daher fallen gelassen werden. Die Befreiung von anhaftendem Wasser durch Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur schien besser geeignet. Unter diesen Bedingungen ist, wie durch eingehende Versuche festgestellt wurde, das $Mg(OH)_2$ beständig.

Um zu erfahren, ob die Trocknung, das heisst die Befreiung von oberflächlich anhaftendem Wasser in genügend kurzen Zeiträumen erfolgt, wurde ein Oxyd (X) im Platin-Goochtiegel mit kohlensäurefreiem Wasser übergossen, sofort abfiltriert und auf obige Weise im Hochvakuum getrocknet. Aus der Differenzwägung ergab sich eine Wasseraufnahme von 1·03 %, das heisst eine Bildung von 1·03 % $Mg(OH)_2$. Wir müssen annehmen, dass diese Hydroxydbildung sich zum grössten Teil während des einige Zeit dauernden Trocknungsvorganges vollzogen habe. Aus den später zu besprechenden Resultaten entnehmen wir den Wert für die Wasseraufnahme bei dreistündiger Behandlung mit Wasser zu 45·6 %. Bei Annahme eines linearen Verlaufes der Hydratation berechnet sich für die oben gefundene Bildung von 1·03 % $Mg(OH)_2$ eine Trocknungsdauer von etwa 5 Minuten. Die Trocknung wird also bei dieser Methode in hinreichend kurzer Zeit erreicht. Bei den einzelnen Hydratationsbestimmungen wurde ihre Dauer noch dadurch abgekürzt, dass das Oxyd-Hydroxydgemenge nach dem Abfiltrieren einige Male mit absolutem Alkohol gewaschen wurde.

Zur Ausführung des Versuches wurde ungefähr 1 g MgO in ein kleines Glasfläschchen mit gut passendem eingeschliffenem Stopfen gebracht und mit ungefähr 15 ccm kohlensäurefreiem Wasser versetzt. Nach Aufsetzen und Festbinden des Stopfens musste das Fläschchen im Thermostaten bei $25^\circ \pm 0{\cdot}01^\circ$ Badtemperatur langsam rotieren, bis der gewünschte Zeitpunkt erreicht war. Von jedem Oxyd wurde die Hydratationsfähigkeit in drei und sechs Stunden bestimmt. Zum Abfiltrieren des Oxyd-Hydroxydgemenges diente ein Platin-Goochtiegel. Um bei dem Abfiltrieren die Kohlensäure der Luft abzuhalten, wurde der Glasstopfen des Glasfläschchens durch einen doppelt durchbohrten gut passenden Gummistopfen ersetzt und dieser mit Gummilösung an einer Gummischeibe befestigt, deren Durchmesser grösser war als der des Tiegels. Die ganze Vorrichtung wurde umgedreht und die Gummi-

scheibe auf den Goochtiegel gesetzt. Durch ein kurzes Glasröhrchen, das durch die Gummischeibe und die eine Bohrung des Stopfens ging, lief der Inhalt des Schüttelgefässes in den Goochtiegel. Den Ausgleich des Luftdruckes in dem Fläschchen besorgte ein langes Glasrohr, das bis auf den Boden des Gefässes reichte und durch die andere Bohrung des Stopfens ging; sein freies Ende war mit einem U-Rohr verbunden, das zur Absorption der Kohlensäure mit festem Ätzkali beschickt war. Die Filtration ging am schnellsten vonstatten, wenn nur ein geringer Unterdruck beim Absaugen angewandt wurde.

Um die weitere Einwirkung des Wassers möglichst schnell zu unterbrechen, wurde der Tiegelinhalt dreimal mit reinem Alkohol bedeckt und abgesaugt. Dann erfolgte die Überführung des Goochtiegels in einen kleinen Exsikkator von 400 ccm Inhalt, der jedesmal mit frischem Phosphorpentoxyd beschickt war und auf Hochvakuum gebracht wurde. Sodann wurde die Pumpe abgestellt und der Exsikkator mit trockener, kohlensäurefreier Luft gefüllt. Die Wägung erfolgte im Wägegläschen unter Einhaltung derselben Vorsichtsmassregeln, wie sie bereits bei der Bestimmung des *MgO*-Gehaltes der Ausgangsmaterialien beschrieben wurden.

Die Hydratation war mit einer Genauigkeit von 0·4% bis 1% der aufgenommenen Wassermenge reproduzierbar. Von jedem Präparat sind die bei einer Einwirkungsdauer des Wassers von drei und sechs Stunden gefundenen Werte in der Haupttabelle angegeben. Denken wir uns in einem Koordinatensystem auf der *X*-Achse die Einwirkungszeiten, auf der *Y*-Achse die prozentuale Menge des gebundenen Wassers abgetragen, so können wir durch die zwei gefundenen Punkte und den Anfangspunkt *O* eine Kurve ziehen. Wenn wir dies bei den gefundenen Werten ausgeführt denken, so ist sofort ersichtlich, dass ungefähr die Hälfte der Kurven einen konkaven, die andere einen konvexen Verlauf zeigt. Alle Kurven der Präparate, die ein hohes Hydratationsvermögen besitzen, sind konvex gekrümmt und ähneln in ihrer Form den Adsorptionskurven. Die konkave Form dagegen ist bei allen Präparaten mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit vertreten, bis auf eine Ausnahme (XIII). Um den genaueren Verlauf der Kurve festzustellen, wurden einige weitere Bestimmungen des Hydratationsvermögens mit anderer Einwirkungsdauer durchgeführt. Für das Oxyd aus leichtem basischen Magnesiumkarbonat (IVa) wurde der Wert für 1½ Stunden bestimmt, so dass sich also die drei Werte ergeben:

1½ Stunden: 13·8% (P_1), 3 Stunden: 47·9%, 6 Stunden: 68·7%.

Die weitere Untersuchung eines Oxydes aus schwerem basischen Karbonat (Va) ergab bei neunstündiger Einwirkung: 36·4 %. Die Wasseraufnahme beträgt also in:

3 Stunden: 14·4 %, 6 Stunden: 29·9 %, 9 Stunden: 36·4 %.

Tragen wir die Werte im Koordinatensystem auf, so ergeben sich folgende Kurven (Fig. 3).

Wir sehen daraus, dass beide Kurven einen Wendepunkt zu besitzen scheinen. Sehr merkwürdig ist die konkave Krümmung, die

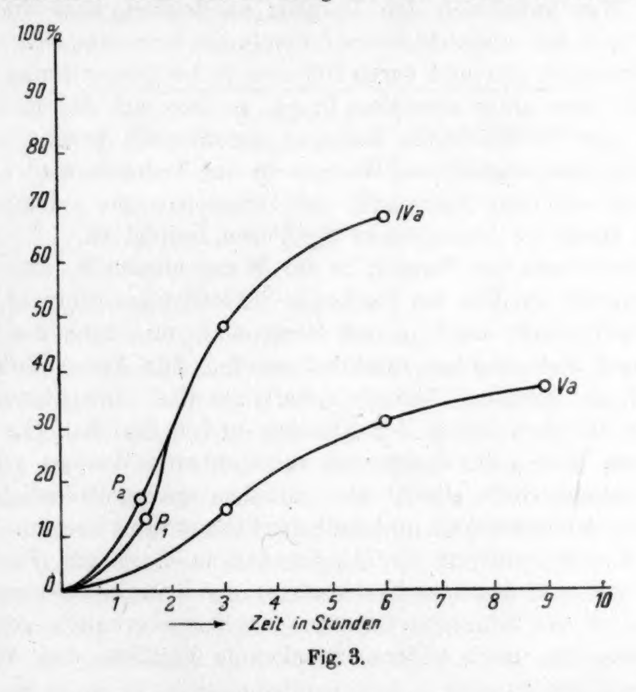


Fig. 3.

man bei Beginn der Einwirkung annehmen muss. Autokatalytische Einflüsse, die oft einen S-förmigen Charakter der Kurven verursachen, sind bei der chemischen Wasserbindung wenig wahrscheinlich. Die Elektrolytkonzentration der flüssigen Phase kann nicht von Einfluss sein, da aus Leitfähigkeitsversuchen hervorgeht, dass sich innerhalb weniger Minuten ein Grenzwert einstellt. Aus den Volumenverhältnissen unter Druck wurde geschlossen, dass die Primärteilchen, denen allein ein kolloidaler Charakter zukommt, untereinander sehr fest verbunden sind, so dass eine Zusammenlagerung nicht in Betracht kommt. Die Dimensionen der Sekundärteilchen liegen dagegen nicht mehr im kolloidalen Gebiete,

und ausserdem ist ihre äussere Oberfläche, wie wir später sehen werden, von geringerem Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit. Es bleiben daher nur rein mechanische Ursachen zur Erklärung übrig, die in dem langsamen Eindringen des Wassers in das Sekundärteilchen bestehen, sowie in anderen, noch nicht übersehbaren kapillaren Einflüssen. Bedeckt man ein beliebiges Magnesiumoxyd mit Wasser, so kann man nach einiger Zeit (1—4 Stunden) bei geringer Erschütterung zahlreiche Luftbläschen beobachten, die nur aus dem Oxyd stammen können. Man kann sich den Vorgang so denken, dass durch den Kapillardruck das eingeschlossene Luftvolumen komprimiert wird, sich in der Flüssigkeit löst und durch Diffusion in die Aussenlösung gelangt. Diese steht aber unter normalem Druck, so dass sich die gelöste Luft in Form der beschriebenen Bläschen ausscheiden muss. Die Eindringungsgeschwindigkeit des Wassers in das Teilchen wird also von der Länge und dem Querschnitt des Diffusionsweges abhängen, der natürlich durch die Dimensionen der Poren bedingt ist.

Es wurde nun ein Versuch in der Weise angestellt, dass das zu hydratisierende Oxyd in ein trockenes Schüttelgefäss gebracht, dieses mittels Gaedepumpe auf $^1/_{1000}$ mm leergepumpt und dann das Wasser durch einen Hahntrichter zugeführt wurde. Zur Verwendung kam das Oxyd aus leichtem basischen Karbonat IVa. Die Einwirkungsdauer des Wassers betrug $1^1/_2$ Stunden und 6 Stunden. Es wurde 17·4% bzw. 68·9% des theoretisch aufnehmbaren Wassers gefunden. Der Sechsstundenwert stimmt also mit dem unter gewöhnlichen Bedingungen gefundenen Wert innerhalb der Fehlergrenze überein. Tragen wir den Hydratationswert für $1^1/_2$ Stunden in Fig. 3 ein (Punkt P_2), so sehen wir eine deutliche Verbesserung des Hydratationsvermögens. Trotzdem ist das S-förmige Gepräge der Kurve erhalten geblieben, ein Beweis, dass noch andere, unbekannte Einflüsse ihre Wirkung ausüben.

Aus Fig. 3 geht hervor, dass sich bei längerer Einwirkung die Kurven immer mehr abflachen. Lassen wir die zum Teil unkontrollierbaren Einflüsse zu Beginn ausser acht, so kann die Verringerung der Umsetzungsgeschwindigkeit auf verschiedene Gründe zurückgeführt werden. 1. Durch die ständige Verringerung der MgO-Masse wird natürlich ihre Oberfläche verkleinert. 2. Die gebildete Hydroxydschicht stellt für das zudringende Wasser ein Hindernis dar. 3. $Mg(OH)_2$ besitzt ein geringeres spez. Gewicht als MgO, wodurch der Porenquerschnitt eine Verengerung erfährt. Diese drei Umstände werden sich bei dem weiteren Verlauf der Hydratation immer störender bemerkbar

machen und zwar bei den einzelnen Präparaten in verschiedenem Masse und werden schliesslich die Hydratation ausserordentlich verlangsamen.

Von Interesse ist ein Vergleich der bei Adsorption und Hydratation gefundenen Werte, und zwar wollen wir den Vergleich so stellen, dass wir die Differenz aus den Hydratationswerten für 6 und 3 Stunden ziehen, um die bei Beginn auftretenden störenden Nebeneinflüsse auszuschalten. Die Differenzwerte der Hydratation und die Adsorptionswerte sind in Tabelle 4 verzeichnet.

Tabelle 4.

Nr.	Hydratations-differenzwerte	Farbstoffadsorption
I a	27·8	90
X	25	80
IV a	20·8	75
XII	17·1	53
V a	15·5	28
XIII	5·3	13

Es zeigt sich hier auffallenderweise eine ausgesprochene Parallelität zwischen den beiden Reihen. Da die Farbstoffadsorption, nach allem was wir wissen, im wesentlichen von der aktiven Oberfläche abhängig ist, so ergibt sich der plausible Schluss, dass auch in dem betrachteten Hydratationsbereich die Hydratisierungsgeschwindigkeit in erster Linie eine Funktion der aktiven Oberfläche ist.

Wir wollen nun zunächst einige allgemeine Überlegungen anstellen.

Alle Oxyde aus leichtem basischen Magnesiumkarbonat zeigen unter dem Mikroskop unregelmässige Flocken von 0·01 bis 0·1 mm Durchmesser. Diese Flocken sind leicht zu zerdrücken. Es scheint daher, dass sie durch Zusammenballung und lockere Verfilzung der viel kleineren Sekundärteilchen entstanden sind. Die Teilchen der schweren basischen Karbonate sind schon von viel differenzierterer Gestalt und schwer zerdrückbar. Ein Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Karbonate auf die Reaktionsfähigkeit der daraus hergestellten Oxyde ist nirgends zu erkennen. Da alle Ausgangsmaterialien in ihrer prozentualen Zusammensetzung nur geringfügige Unterschiede zeigen, kann das unterschiedliche Verhalten der Oxyde nur auf strukturelle Eigenarten der Karbonatteilchen zurückgeführt werden, deren besondere Eigenschaften bei der Überführung in das Oxyd erhalten bleiben. Der Grund für die verschiedenartige Struktur der Karbonatteilchen muss

in den voneinander abweichenden Fällungsbedingungen bei der Herstellung der Ausgangsmaterialien beruhen.

Aus der Haupttabelle ersehen wir, dass von allen Oxyden aus basischem Karbonat die Oxyde IVa und IVb die höchsten Hydratationswerte zeigen. Das Ausgangsmaterial wurde bekanntlich durch Einleiten von Dampf in eine $Mg(HCO_3)_2$-Lösung gewonnen, also bei der denkbar geringsten Elektrolytkonzentration. Dann folgen in der Reaktionsfähigkeit die Oxyde aus den nach der Vorschrift des D.A.B. V dargestellten leichten Karbonaten Ia und Ib. Bei Anwendung eines Überschusses der als Fällungsmittel dienenden Soda wird die Reaktionsfähigkeit der daraus gewonnenen Oxyde stark verringert, wie die Versuche IIa und IIb zeigen. Die niedrigsten Werte für die Hydratationsfähigkeit zeigen die Oxyde Va und Vb aus schwerem basischen Karbonat. Auch hier wurde bei der Fällung der Karbonate ein Sodaüberschuss angewandt. Ausserdem wurde aber die Lösung samt Niederschlag zur Trockne eingedampft.

Aus Obigem ist der Schluss zu ziehen, dass die Elektrolytkonzentration, die bei der Fällung herrscht, von massgeblichem Einfluss auf das spätere Verhalten der Oxyde ist. Dies kann so gedeutet werden, dass die Anwesenheit grösserer Elektrolytmengen, besonders von Alkali, stark koagulierend auf die Karbonatteilchen einwirkt. Dadurch entstehen fester gepackte Teilchen, die nach der Überführung in das Oxyd Sekundärteilchen mit geringen Porendimensionen liefern.

Ausser der Elektrolytkonzentration ist die Länge des Erhitzens nach der Fällung von grossem Einfluss auf das gewonnene Oxyd. Unterbleibt das Aufkochen ganz, wie bei III, so erhalten wir ein Karbonat von schleimigem, gelartigen Charakter. Die daraus hergestellten Oxyde zeigen eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit. Da die unter diesen Verhältnissen bei der Fällung entstehende Kohlensäure fast ausschliesslich in Lösung bleibt, kann die geringe Reaktionsfähigkeit darauf zurückgeführt werden, dass die in anderen Fällen durch Freiwerden der Kohlensäure bedingte zerfetzende Wirkung auf die Karbonatteilchen ausbleibt. Daneben ist es noch möglich, dass rein kolloidchemische Ursachen ihre Wirkung ausüben. Zu langes Kochen, bzw. Eindampfen zur Trockne führt wiederum zu stark koagulierten Teilchen, wie wir es an Va und Vb sahen.

Werden solche wenig reaktionsfähigen Karbonate genügend lange mit reinem Wasser behandelt, so tritt eine erhebliche Verbesserung der Reaktionsfähigkeit ein. Die Ursache wird wohl darauf beruhen,

dass die stark koagulierten Karbonatteilchen, wie die Versuche VI und IX zeigen, durch die Einwirkung des Wassers wieder dispergiert werden. Dies macht sich auch an den äusseren Eigenschaften wie Trockenvolumen und Fühlbarkeit deutlich bemerkbar. So zeigen die Oxyde VIa und VIb längst nicht mehr die sandigen Eigenschaften, wie wir sie bei Va und Vb vorfanden; gleichzeitig ist das Trockenvolumen auf über das Doppelte gestiegen.

Durch die lange Behandlung mit Wasser tritt neben der Dispersion noch eine Befreiung von Verunreinigungen durch die Fällungsmittel ein. Das technische Präparat VII, das stark mit Na^+ und SO_4^{--} verunreinigt war, zeigt schon nach eintägigem Auswaschen eine starke Steigerung des Hydratationsvermögens (VIII). Da aus der geringen Vergrösserung des Trockenvolumens nur auf eine geringe Dispersion zu schliessen ist, darf wohl die Entfernung der Verunreinigungen als Grund für die erhöhte Reaktionsfähigkeit gelten.

Von Interesse ist der Vergleich zweier Oxyde, die wegen ihres grossen Trockenvolumens von hoher Dispersität sein müssen. Die Trockenvolumina der Oxyde IV und IX besitzen ziemlich übereinstimmende Werte, während ihre Hydratationsfähigkeiten sehr verschieden sind, ein Zeichen, dass selbst bei der vorliegenden hohen Zerteilung die „äussere“ Oberfläche, als deren ungefähres Mass wir obige Trockenvolumina ansehen dürfen, nur ein Bruchteil der gesamten aktiven Oberfläche sein kann.

Die Oxyde X bis XIII unterscheiden sich von den aus basischen Karbonaten hergestellten in verschiedener Hinsicht. Die Ausgangsmaterialien stellen wohldefinierte chemische Verbindungen dar, deren Teilchen eine ausgeprägte Gestalt, zum Teil mikroskopisch sichtbare Kristallstruktur besitzen und von grösseren Abmessungen sind, als die der basischen Karbonate. Da beim Brennen die ursprüngliche Kristallgestalt erhalten bleibt, und die Sinterung nicht im Verhältnis zur Verringerung der Masse steht, kann geschlossen werden, dass die ursprüngliche Lagerung der Magnesiumatome im Raumgitter des Ausgangsmaterials, die Grösse der Primärteilchen und Poren bedingt. Ein relatives Mass für das Volumenelement ist der Ausdruck $\frac{\text{Mol.-Gewicht}}{\text{spez. Gewicht}}$ = Mol.-Volum unter der Voraussetzung, dass in einem Mol des Ausgangsmaterials ein Atomgewicht Magnesium vorhanden ist. Berechnen wir diesen Ausdruck für die verschiedenen Ausgangsmaterialien und vergleichen die Werte mit den Hydratationsergebnissen, so finden wir, ausser beim Magnesiumnitrat, tatsächlich Parallelität (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Versuchs-reihe	Molekular-gewicht	D	Relatives Mass für das Volumen-element	Hydratationswerte nach 3 Stunden	Hydratationswerte nach 6 Stunden
X	138·4	1·9	72·8	45·6	70·6
XIa	252·5	1·5	165	53·4	85·7
XIb	—	—	—	49·4	78·5
XII	84·3	2·9	29·1	10·3	27·4
XIII	148·3 ?	2·8	53	8·51	13·8

Die Dichte des wasserfreien Magnesiumnitrates wurde nach der Schwebemethode annähernd bestimmt, die übrigen Werte wurden dem Werke von Groth, Chemische Krystallographie entnommen. Da bei der Berechnung des Volumenelementes die idealen Dichten in Ansatz gebracht werden müssten, sind durch die Verwendung der vielleicht etwas fehlerhaften Dichten geringe Abweichungen im Ergebnis möglich. Wegen der grossen Unterschiede, die die Werte für das relative Mass der Volumenelemente zeigen, können auch relativ grosse Fehler der spez. Gewichte die gefundene Parallelität nicht stören.

Selbst das Präparat XIb, das, wie wir fanden, aus einem Gemenge von normalem Magnesiumkarbonat und dem sauren Magnesiumammoniumkarbonat besteht, ordnet sich inbezug auf die Hydratationsfähigkeit zwanglos zwischen X und XIa ein.

Die Abweichung beim Magnesiumnitrat (XIII) kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, dass die analysierte Verbindung $Mg(NO_3)_2$ nicht in feinkristalliner Form vorliegt und wahrscheinlich auch nicht das eigentliche Ausgangsprodukt vorstellt, sondern dass sich beim Brennen stabile Zwischenprodukte bilden, die, was Molekulargewicht und Gestalt der Teilchen anbetrifft, als eigentliche Ausgangsmaterialien zu betrachten sind. Bei der Herstellung des wasserfreien Magnesiumnitrates aus dem Hexahydrat wurde schon erwähnt, dass mit dem letzten Mol Kristallwasser bereits etwas N_2O_5 in Form von NO_2 und O_2 entwich. In dieser wasserfreien, amorphen Masse konnte Chodnew[1]) etwa 5% einer Verbindung von der Formel $3\,MgO.N_2O_5$ nachweisen.

Bei den basischen Karbonaten lässt die relative Grösse des Volumenelementes keine Rückschlüsse auf die Reaktionsfähigkeit ziehen. Auch hier scheint die äusserlich amorphe Struktur der Substanz und ihre inhomogene Zusammensetzung die Abweichungen zu bedingen.

[1]) Gmelin-Kraut, 7. Aufl., 2. Bd., Teil II, 395; Ann. 71, 241.

Die Oxyde X bis XIII besitzen ziemlich übereinstimmende Teilchengrösse. Um zu erfahren, welchen Einfluss diese auf die Reaktionsfähigkeit ausübt, wurden in besonderen Versuchen die Ausgangsmaterialien X ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) und XII (Magnesit) möglichst fein zerrieben, durch Seidengaze 25 (77 Faden auf 10 mm) gesiebt und in der üblichen Weise gebrannt. Nach dreistündiger Einwirkungsdauer des Wassers betrug die gebundene Menge bei X = 45·9 % und bei XII = 13·2 % des theoretisch aufnehmbaren Wassers. Durch die feinere Zerteilung der Sekundärteilchen war also bei X nur eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit um 0·3 % eingetreten, die noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt, während bei XII die Steigerung merklich war, nämlich 2·9 % betrug. Dies kann in der Weise gedeutet werden, dass bei den Oxyden, deren Teilchen relativ weite Poren besitzen, wie es bei X der Fall zu sein scheint, die Teilchengrösse von untergeordnetem Einfluss ist. Sind dagegen die Porendimensionen wie bei XII sehr klein, so bedingt eine stärkere Zerteilung eine wahrnehmbare Zunahme der Reaktionsfähigkeit. Natürlich sind die beiden Versuche nicht hinreichend, um diese Annahme sicher zu begründen.

g) Die Auflösungsgeschwindigkeit der Oxyde in verdünnter Säure.

Zur Messung wurde folgende Anordnung benutzt: In eine Lösung von $MgSO_4$ tauchten zwei Elektroden, die mit einer möglichst konstanten Elektrizitätsquelle verbunden waren; die Anode war ein Platinblech von 2 × 5 cm, die Kathode bestand aus einem spiralig aufgerollten Nickelblech von 3 × 6 cm. Durch Widerstände, die im äusseren Stromkreis lagen, konnte die Stromstärke beliebig reguliert werden. Die Anode befand sich frei im Elektrolyten; die Kathode aus Nickelblech wurde von einem kleinen Tondiaphragma umschlossen, das mit einer konzentrierten $MgSO_4$-Lösung beschickt war. Bei Stromdurchgang wurde eine äquivalente Menge Sauerstoff entwickelt, und die entstandene freie Schwefelsäure wirkte auflösend auf das zugegebene Oxyd ein. Ein Rührer sorgte für gute Durchmischung. Durch Zusatz eines Farbindikators und mit Hilfe einer Vergleichslösung konnte durch Veränderung der Stromstärke jede gewünschte H^+-Konzentration in der flüssigen Phase erreicht und konstant gehalten werden. Da durch eine bestimmte Strommenge die äquivalente Schwefelsäuremenge gebildet wurde, musste die leicht bestimmbare Stromstärke der Auflösungsgeschwindigkeit proportional sein.

Die bei allen Versuchen eingehaltene Wasserstoffionenkonzentration war $p_H = 8·7$. Als Vergleichslösung diente das Puffergemisch Borax-Bor-

säure von Palitzsch[1]), das sich in einer in den Elektrolyten gestellten Küvette befand, und zur Feststellung des Farbtones wurde eine Nitralampe von 80 Kerzen Lichtstärke benutzt.

Als Indikator wurde Phenolphthalein gewählt. Von seiner alkoholischen Lösung 1 : 1000 wurden je 10 ccm zum Elektrolyten (1 Liter) und je 1 ccm auf 100 ccm Puffergemisch zugegeben.

Die anfänglich starke und durch die Auflösung allmählich verschwindende Trübung durch das suspendierte MgO würde den Vergleich des Farbtones der Versuchslösung mit dem des Puffergemisches erschweren, da in ersterer durch stärkere Lichtabsorption bzw. Beugung eine Vertiefung des wahren Farbtones hervorgerufen wurde. Zum Ausgleich der Lichtschwächung, die in der Versuchslösung eintrat, wurden daher vor der Küvette, die das Puffergemisch enthielt, schmale Seidenpapierstreifchen eingeschaltet. Die Anzahl solcher Streifen, die nötig war, um das Licht, das durch die Küvette ging, genau so stark abzuschwächen, wie es in der Versuchslösung geschah, wurde in der Weise ermittelt, dass die Intensität durch ein dunkelblaues Glas (Kobaltglas) beobachtet und durch Wegnahme bzw. Zugabe von Seidenpapierstreifen gleichmässig eingestellt wurde. Dieses Verfahren wurde während des Auflösungsvorganges in Zeitabschnitten von 3—5 Minuten wiederholt.

In einem Vorversuch, bei dem statt des Magnesiumoxydes eine gemessene Menge $1/_{10}$ norm. KOH während des Stromdurchganges zugegeben wurde, konnte nachgewiesen werden, dass die Bildung von H_2SO_4 durch anodische Entladung durch keine Nebenvorgänge, wie Persulfatbildung, merklich gestört wurde. Eine Einwirkung des bei der anodischen Entladung freiwerdenden Sauerstoffs auf den Indikator fand nicht statt. Dagegen schien der Alkohol in geringem Masse oxydiert zu werden.

Die Einstellung auf Farbgleichheit zwischen Versuchs- und Vergleichslösung ist bei einiger Übung leicht auf 0·03 bis 0·05 p_H zu erreichen. Da sich kleine Schwellenwerte viel schärfer beobachten lassen, wurde bei den Versuchen in der Weise verfahren, dass die Stromstärke nach Zugabe des Oxydes zur Versuchslösung möglichst genau einreguliert wurde. Durch Verringerung der Stromstärke um 2 % bis 5 % der jeweiligen Intensität trat infolge der dadurch geringer werdenden H^+-Konzentration eine gerade bemerkbare Vertiefung des Indikatorfarbtones in der Versuchslösung ein. Diese Stromstärke wurde solange konstant gehalten, bis durch die Verkleinerung der Oberfläche

[1]) Kolthoff, Der Gebrauch der Farbindikatoren. S. 75.

des MgO, die durch die fortschreitende Auflösung hervorgerufen wurde, eine Erhöhung der H^+-Konzentration und damit eine Aufhellung des Farbtones eintrat. Sodann wurde wieder die Stromstärke verringert und so fort. Als Mass für die Auflösungsgeschwindigkeit in der Mitte der Zeiträume, während derer die Stromstärke jeweils konstant gehalten war, wurde die zugehörige Stromstärke eingesetzt. Dies Verfahren wurde fortgesetzt, bis eine Stromstärke von 0·02 Amp. erreicht war. Dann wurde der Versuch abgebrochen und aus der Menge des im Voltameter entwickelten Knallgases die aufgelöste Menge MgO berechnet.

Um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, wurden alle Versuche unter möglichst gleichmässigen Bedingungen ausgeführt. Als Elektrolyt diente eine $^1/_2$ molare Lösung von $MgSO_4$, von der zu jedem

Tabelle 6.

Zeit in Minuten	Oxyd aus leichtem basischen *Mg*-Karbonat IVa	Oxyd aus schwerem basischem *Mg*-Karbonat Va	Oxyd aus Magnesit XII	Oxyd aus $MgNO_3$ XIII
1	1·4	1·2	0·92	0·54
2	1·36	1·18	—	—
3	1·34	1·16	0·87	—
5	1·29	1·13	—	0·51
7	1·24	1·08	0·81	—
9	1·19	1·04	0·77	—
11	1·13	1·00	0·74	0·47
13	1·06	0·95	0·71	—
15	1·01	0·89	0·67	0·45
18	0·91	0·81	0·22	—
20	0·84	0·76	—	0·42
22	0·77	0·70	0·54	—
25	0·66	0·58	0·49	0·39
28	0·58	0·48	0·42	—
31	0·49	0·39	0·37	0·35
35	0·39	0·33	0·33	—
39	0·31	0·29	—	0·33
43	0·24	—	0·24	—
48	0·18	0·21	—	0·29
52	0·14	—	0·20	—
56	0·11	0·17	—	—
60	0·08	—	0·17	0·25
65	—	0·13	—	—
70	0·05	—	0·13	0·21
80	0·03	0·09	—	0·18
90	—	—	0·08	0·16
100	0·02	0·05	—	0·14
120	—	0·02	0·05	0·09
150	0	0	—	0·05
200			0·02	0·03
230			0·02	0·02

Versuche ein Liter verwendet wurde. Die Versuchstemperatur betrug $25^\circ \pm 0{\cdot}2^\circ$ und wurde während des Versuches konstant gehalten. Der Propellerrührer machte in der Minute 900 Umdrehungen.

Zur Untersuchung gelangten die Oxyde aus leichtem basischen Karbonat IVa, aus schwerem basischen Karbonat Va, aus Magnesit XII und aus Magnesiumnitrat XIII. In Tabelle 6 sind die Stromstärken in Ampere nach den entsprechenden Zeiten angegeben. Die Werte gelten für 0·500 g angewandter Substanz.

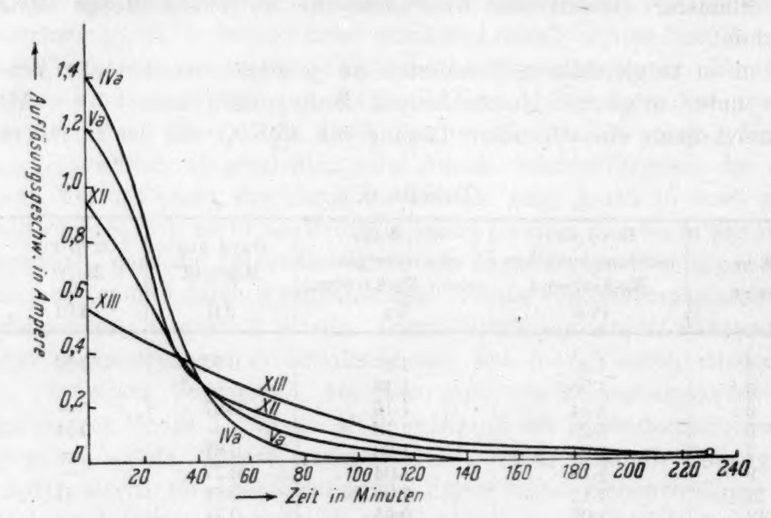


Fig. 4.

Von dem Oxyd aus Magnesit (XII) waren bei Abbrechung des Versuches nach 230 Minuuten erst 92 %, von dem aus Magnesiumnitrat 90 % aufgelöst worden. Werden im Koordinatensystem die Zeiten auf der Abszisse und die zugehörigen Stromstärken auf der Ordinate abgetragen, so ergeben sich folgende Kurven (Fig. 4).

Die Reihenfolge der Oxyde in bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit im Anfang der Versuche ist also dieselbe wie bei der Hydratation. Dagegen sind die Unterschiede der Reaktionsfähigkeit zwischen den einzelnen Oxyden bei der Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit und der Hydratation voneinander sehr abweichend. Tabelle 7 mag dies veranschaulichen.

Während also bei den Oxyden XII und XIII die Unterschiede zwischen den Hydratationswerten nicht bedeutend sind, zeigen die entsprechenden Auflösungsgeschwindigkeiten stärkere Abweichungen.

Tabelle 7.

	Oxydsorte			
	IVa	Va	XII	XIII
Hydratation in 3 Stunden	47·9	14·4	10·3	8·51
Auflösungsgeschwindigkeit zu Beginn in Ampere	1·4	1·21	0·92	0·54

Bei den Oxyden aus basischen Karbonaten IVa und Va entspricht wiederum der grossen Zunahme des Hydratationsvermögens in keiner Weise die Vergrösserung der Auflösungsgeschwindigkeit. Daraus geht hervor, dass die aktive Oberfläche, die für die Auflösung in Betracht kommt, von der bei der Hydratation wirksamen verschieden sein muss. Da die in den engen Poren befindliche Flüssigkeit als ruhend angenommen werden muss, kann das Eindringen der Ionen nur langsam durch Diffussion erfolgen. Für die Geschwindigkeit der Auflösung wird daher in erster Linie die Grösse der „äusseren" Oberfläche von Bedeutung sein, und so finden wir auch, dass die feineren Pulver IVa und Va höhere Werte geben als die gröberen Pulver XII und XIII.

Da bei unseren Versuchen alle Faktoren wie Säurekonzentration, Temperatur, Elektrolytkonzentration und Rührgeschwindigkeit dieselben blieben, so müsste die Auflösungsgeschwindigkeit der jeweiligen Oberfläche proportional sein. Nun ist aber zu beachten, dass die flottierenden *MgO*-Teilchen mit zunehmender Verkleinerung infolge der Auflösung von den Flüssigkeitsströmungen immer besser mitgeführt werden, so dass ihre relative Geschwindigkeit zur flüssigen Phase immer kleiner wird. Dies hat zur Folge, dass die Dicke der Diffusionsschicht stark zunimmt. Dadurch wird, wegen des grösseren Diffusionsweges, die Auflösungsgeschwindigkeit stärker verlangsamt, als der Verkleinerung der Oberfläche entspricht. Die äusserst flachen, gegen die Abszisse konvergierenden Kurven der Auflösungsgeschwindigkeit geben davon ein auschauliches Bild.

V. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Magnesiumhydroxyde.

Um zu erfahren, ob sich die Unterschiede, die die einzelnen *MgO*-Sorten zeigten, auch auf die daraus hergestellten Hydroxyde übertrügen, wurde von einigen Hydroxyden die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt. Die Versuche wurden mit demselben Apparat ausgeführt, wie er zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit der Oxyde benutzt wurde. Zur Überführung in das Hydroxyd wurden die Oxyde

in einem luftdicht verschlossenen Glasgefäss mit kohlesäurefreiem Wasser behandelt. Um die Umsetzungsdauer bei den weniger reaktionsfähigen Oxyden nach Möglichkeit zu verkürzen, wurden die Gefässe im Laufe eines Tages mehrere Male auf 90° erwärmt. In kürzeren Zeiträumen wurde eine kleine Probe abfiltriert, unter Abschluss der Luft, und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach der Bestimmung des Gewichtes des trockenen Niederschlages wurde dieser durch vorsichtiges Glühen in das Oxyd übergeführt und abermals gewogen. Aus der Differenz der Wägungen konnte man berechnen, ob sich das Oxyd quantitativ zu $Mg(OH)_2$ umgesetzt hatte. Bei dem leichten Oxyd aus basischem Karbonat IVa dauerte es vier Tage, bei dem Oxyd aus Magnesit 14 Tage und bei dem aus Magnesiumnitrat etwa fünf Wochen. Die Hydroxyde wurden dann abfiltriert, über P_2O_5 getrocknet und möglichst schnell durch Seidengaze 20 (Fadenzahl: 68 auf 10 mm) gesiebt, um durch Zusammenballung entstandene grössere Hydroxydteilchen wieder zu zerkleinern. War das Sieben genügend schnell ausgeführt worden, so konnte in dem Hydroxyde keine Kohlensäure nachgewiesen werden.

Zur Ausführung der Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit wurden 0·5 g $Mg(OH)_2$ abgewogen. Wie früher diente als Elektrolyt ein Liter einer $^1/_2$ molaren $MgSO_4$-Lösung. Die Umdrehungszahl des Rührers betrug konstant 900, die Versuchstemperatur $25° \pm 0{\cdot}2°$. Wegen der geringen Auflösungsgeschwindigkeit und anderer Komplikationen, von denen noch die Rede sein wird, konnte nicht der gesamte Auflösungsvorgang verfolgt werden, sondern wir beschränkten uns darauf, die Anfangswerte zu bestimmen.

Die Versuche wurden mit verschiedenen H^+-Konzentrationen durchgeführt und zwar mit einem $p_H = 9{\cdot}00$; 8·70 und 8·20; ihre Durchführung erfolgte in der Weise, dass zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit bei der gewünschten H^+-Konzentration jedesmal eine frische Menge $Mg(OH)_2$ in das Reaktionsgefäss gebracht und die Stromstärke so schnell wie möglich auf Gleichheit des Indikatorfarbtones einreguliert wurde. Die in Versuchs- und Vergleichslösung verschiedene Lichtabsorption und Beugung wurde, wie bereits bei den Auflösungsversuchen von MgO beschrieben, durch Seidenpapierstreifen ausgeglichen. In den Tabellen sind als Auflösungsgeschwindigkeiten die Werte angegeben, die 10 Minuten nach Beginn des Versuches am Amperemeter abgelesen wurden. Die bei Anwendung von 0·500 g $Mg(OH)_2$ gefundenen Werte in Milliampere sind in Tabelle 8 verzeichnet.

Tabelle 8.

0·500 g $Mg(OH)_2$ aus	$p_H = 9·00$	$p_H = 8·70$	$p_H = 8·20$
Basisches Mag.-Karbonat IVa .	22	49	158
Magnesit XII.	12	33	114
Magnesiumnitrat XIII. . . .	9	24	—

Wandten wir statt 0·500 g $Mg(OH)_2$ die 0·500 g MgO äquivalente Menge Hydroxyd an, das sind 0·723 g $Mg(OH)_2$, so ergaben sich die in Tabelle 9 verzeichneten Auflösungsgeschwindigkeiten, ausgedrückt in Milliampere. In der letzten Spalte sind die Auflösungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Oxyde angegeben, die bei einem $p_H = 8·70$ gefunden wurden.

Tabelle 9.

0·723 g $Mg(OH)_2$ aus	$p_H = 9·00$	$p_H = 8·70$	$p_H = 8·20$	Aufl.-Geschw. der entspr. Oxyde $p_H = 8·70$
Basisches Mag.-Karbonat IV a	42	98	—	1400
Magnesit XII	40	92	310	920
Magnesiumnitrat XIII . . .	26	76	—	540

Wir ersehen also, dass sich die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit von den Oxyden auf die daraus hergestellten Hydroxyde übertragen haben. Während die Reihenfolge in den einzelnen Reihen erhalten geblieben ist, hat die Reaktionsfähigkeit der Oxyde nach dem Übergang in das Hydroxyd eine Verminderung auf $^1/_7$ bzw. $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{14}$ ihrer ursprünglichen Grösse erfahren.

Tragen wir im Koordinatenkreuz auf der Abszisse die Wasserstoffionenkonzentration ab, auf der Ordinate die zugehörigen Auflösungsgeschwindigkeiten in Milliampere, so können wir, wie Fig. 5 zeigt, durch die Punkte jeder Hydroxydsorte Gerade ziehen, die sich fast in einem Punkte auf der Abszisse schneiden.

Die *a*-Linien entsprechen einer angewandten Hydroxydmenge von 0·500 g, die *b*-Linien einer solchen von 0·723 g. Wurde die Auflösungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen H^+-Konzentrationen nicht jedesmal mit einer neuen $Mg(OH)_2$-Menge bestimmt, sondern an ein und demselben Präparat in der Weise durchgeführt, dass nach Zugabe des Hydroxydes in das Reaktionsgefäss erst eine Stunde lang gerührt wurde,

ehe die endgültige Feststellung der Auflösungsgeschwindigkeit bei den $p_H = 9.00$ erfolgte, und dass man nach Auswechseln der Vergleichslösung und Einregulieren der Stromstärke bei dem $p_H = 8.70$ den Versuch wieder eine Stunde lang gehen liess, ehe die Ablesung der Auflösungsgeschwindigkeit vorgenommen wurde und schliesslich dies Verfahren auch bei dem $p_H = 8.20$ durchführte, so liessen sich durch die gefundenen Punkte der Auflösungsgeschwindigkeit eine Kurve

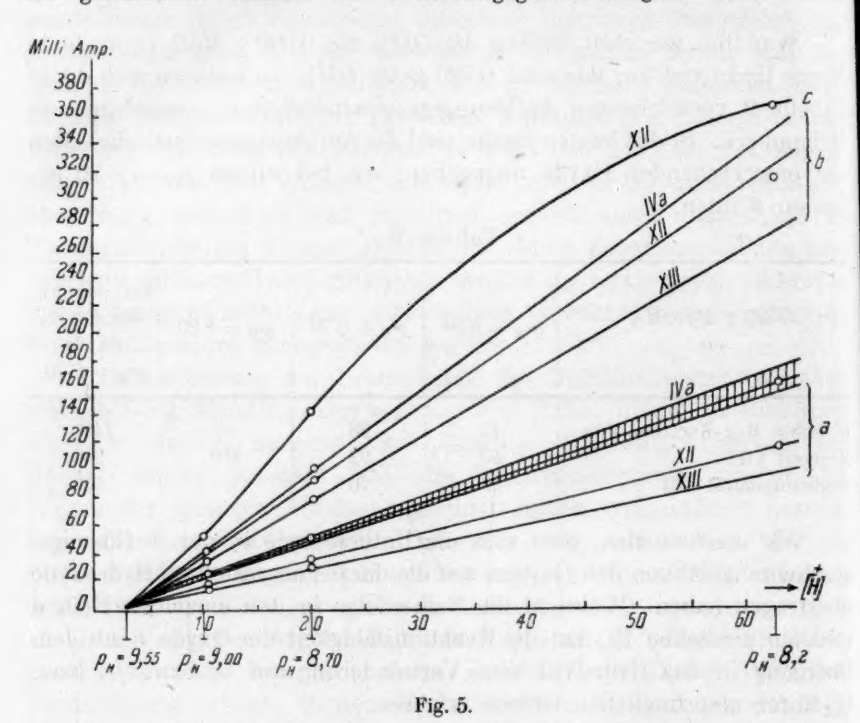


Fig. 5.

ziehen, wie sie *c* (Fig. 5) zeigt. Der Versuch war mit 0·723 g $Mg(OH)_2$ aus Magnesit (XII) ausgeführt worden. Da eigentlich zu erwarten war, dass die Kurve nach unten gekrümmt ist, weil durch die fortgesetzte Auflösung eine Abnahme der $Mg(OH)_2$-Menge und damit auch der Oberfläche eintrat, liess die nach oben gekrümmte Form der Kurve schliessen, dass durch die intensive Rührung eine Zerteilung der Hydroxydteilchen und damit eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit eintrat. Diese Schlussweise ist deswegen sehr einleuchtend, weil die Hydroxydteilchen eine sehr geringe Stabilität beim Zerdrücken zeigen.

Sehr auffallend war die Beobachtung, dass der Vermehrung der angewandten $Mg(OH)_2$-Menge von 0·500 g auf 0·723 g nicht die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit proportional ging; letztere stieg vielmehr auf das Zwei- bis Dreifache. Die schraffierte Fläche in Fig. 5 zeigt, mit welcher Genauigkeit die Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit eines Oxydes (IV a) erfolgte, es wurden hier mit jeder H^+-Konzentration drei Versuche gemacht. Wir ersehen daraus, dass die soeben erwähnte abnorme Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit weit ausserhalb der Fehlergrenze liegt. Da ferner eine ungleichmässige Zerteilung der Sekundärteilchen bei der angewandten Methode kaum in Frage kam, müssen als Ursache des eigenartigen Verhaltens andere, bisher unbekannte Faktoren ihren Einfluss ausüben.

Wir haben vorhin schon darauf aufmerksam gemacht, dass sich in Fig. 5 alle Gerade fast in einem Punkte auf der Abszisse schneiden. Dieser Punkt gibt offenbar diejenige H^+-Konzentration an, bei der eine Auflösung von $Mg(OH)_2$ nicht mehr erfolgt, d. h. die H^+-Konzentration der gesättigten Lösung.

Zur experimentellen Prüfung dieser Folgerung wurde 1 g $Mg(OH)_2$ mit 50 ccm einer $^1/_2$ molaren Lösung von $MgSO_4$ drei Stunden lang bei 25° geschüttelt, und das Hydroxyd durch Zentrifugieren von der flüssigen Phase getrennt. Die klare Lösung wurde mit einer gemessenen Menge Phenolphtalein versetzt und ergab bei dem Vergleich mit dem Puffergemisch Borax-Natronlauge eine H^+-Konzentration von $p_H = 9{\cdot}55 \pm 0{\cdot}05$, in guter Übereinstimmung mit dem im Koordinatensystem als Schnittpunkt gefundenen Werte. Ein eventueller Salzfehler wurde bei der Bestimmung der H^+-Konzentration nicht berücksichtigt. Die geringen auftretenden Abweichungen können eventuell darauf zurückgeführt werden, dass die einzelnen Hydroxyde eine verschiedene Löslichkeit besitzen.

Am interessantesten ist die viel geringere Auflösungsgeschwindigkeit der Hydroxyde gegenüber der der Oxyde (Tabelle 9). Der grosse Unterschied kann wohl nicht völlig auf eine etwaige Verdickung der Diffusionsschicht zurückgeführt werden, es muss vielmehr geschlossen werden, dass unter den angewandten Bedingungen die Auflösung des Oxydes nicht über das Hydrat geht. Ob bei der Auflösung des Hydroxydes etwa ein anderer Bodenkörper entstanden war, wurde nicht weiter untersucht. Die Linearität der Auflösungskurven und besonders die nach oben gekrümmte Form der Kurve *c* (Fig. 5) widersprechen der Annahme, dass ein schwerer angreifbarer Bodenkörper entstanden sein könnte.

VI. Die Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen mit *MgO* als Bodenkörper.

In der Literatur finden sich sehr widersprechende Angaben über die Löslichkeit und die spezifische Leitfähigkeit des Magnesiumhydroxydes. Kohlrausch[1]) gibt für die spezifische Leitfähigkeit des Hydroxydes das Intervall 69 bis $93 \cdot 10^{-6}$ an. Für seine Versuche benutzte er ein Hydroxyd, das er durch Fällung von $MgSO_4$-Lösung mit Ätzalkali gewonnen hatte. Das bei dieser Arbeitsweise entstehende Gel ist äusserst schwer von Verunreinigungen, die es adsorbiert hat oder fest gelöst enthält, zu befreien, andererseits besteht beim langen Auswaschen die Gefahr, dass Kohlensäure aufgenommen wird, die natürlich eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit zur Folge hat, da Magnesiumkarbonat eine höhere Löslichkeit besitzt.

Wir wählten für unsere Versuche gebrannte Magnesia als Bodenkörper, die sehr leicht in höchster Reinheit zu erhalten ist, und liessen diese sich im Leitfähigkeitsgefäss hydratisieren. Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte nach der Methode von Kohlrausch. Das Leitfähigkeitsgefäss bestand aus Jenenser Thermometerglas und besass eine Kapazität von $C = 0{\cdot}10243$. Ein gut eingeschliffener Stopfen schloss den Inhalt sicher ab. Ausserdem wurde über Stopfen und Hals eine Gummikappe gezogen, die mit Kollodium abgedichtet war. Zur guten Durchmischung rotierte das Gefäss im Thermostaten mit einer Geschwindigkeit von zwei Umdrehungen in der Minute. Die Temperatur des Bades war auf 25° eingestellt. Die Heizung erfolgte elektrisch. Die Badtemperatur wurde auf $\pm 0{\cdot}01°$ konstant gehalten. Dies erreichten wir durch Füllung des Thermoregulators mit Essigsäureäthylester und durch seine Befestigung an dem Halter, der den Rührer trug. Dadurch wurde er dauernd leicht erschüttert.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung des Leitfähigkeitswassers gelegt. Es wurde durch zweimalige Destillation mit Silberkühler, das letzte Mal unter Zusatz von 5 ccm Nesslerschem Reagens auf 10 Liter Wasser hergestellt. Um die letzten Spuren von Kohlensäure zu vertreiben, wurde dauernd ein langsamer Strom von Stickstoff durch das Wasser geleitet, der vorher durch zwei Waschflaschen mit H_2SO_4, drei Waschflaschen mit KOH und zwei Waschflaschen mit reinem Wasser gewaschen wurde. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers betrug zu Beginn der Messungsreihe $0{\cdot}87 \cdot 10^{-6}$, am Ende $1{\cdot}14 \cdot 10^{-6}$. Eine Korrektur an den gefundenen Leitfähigkeitswerten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 238 (1903).

wurde in bezug auf die Leitfähigkeit des Wassers nicht angebracht. Aus dem Leitfähigkeitsgefäss wurde vor jeder Füllung die Luft durch gewaschenen Stickstoff verdrängt. Bei dieser Arbeitsmethode bestand die Gewähr, dass keine Fälschung der Resultate durch Kohlensäure bzw. Karbonatbildung eintreten konnte.

Zur Untersuchung gelangten zwei Oxyde, eines aus norm. Karbonat $MgCO_3 . 3H_2O$ und ein anderes aus Magnesiumnitrat. Das Karbonat wurde durch zweistündiges Brennen bei 800° in das Oxyd übergeführt. Diese längere Brenndauer wurde angewendet, um sicher zu sein, dass das Oxyd frei von jeder Verunreinigung durch das Ausgangsprodukt war. Von dem in der früher angegebenen Weise behandelten Oxyd wurden etwa 80 mg in das Leitfähigkeitsgefäss gebracht und Leitfähigkeitswasser hinzugefügt. Dann wurde das Gefäss so lange rotieren gelassen, bis sich ein Endwert der Leitfähigkeit einstellte. Mit der endgültigen Messung wurde stets gewartet, bis sich das Hydroxyd völlig abgesetzt hatte. Nach der Erreichung des Endwertes wurde die überstehende wässerige Lösung abgehebert und frisches Leitfähigkeitswasser aufgegeben. Dieses Verfahren wurde dauernd fortgesetzt. Die ersten 12 Bestimmungen ergaben folgende Werte für die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung:

Am:	1.	2.	3.	4.	5.	6. Tage
$\varkappa \cdot 10^6 =$	177·4,	100·5,	85·7,	83·9,	81·6,	79·0,
Am:	7.	8.	9.	10.	11.	12. Tage
$\varkappa \cdot 10^6 =$	77·1,	74·9,	70·4,	68·7,	68·7,	66·9.

Die Zeitdauer, innerhalb deren sich der Endwert der Leitfähigkeit nach jedem Wasserwechsel einstellte, wurde mit zunehmender Versuchsdauer immer grösser, und zwar stellte sich ein annähernder Endzustand nach vierzehntägiger Gesamtversuchsdauer in zwei Tagen, nach sechswöchentlicher Dauer gar erst in sieben Tagen ein. Die Endwerte schwankten zwischen $\varkappa \cdot 10^6 = 68·7$ und 66·08. Das gebildete Hydroxyd wurde jetzt einige Zeit täglich zweimal gewaschen, ohne den Endzustand abzuwarten, seine Lösungsgeschwindigkeit nahm dadurch gewaltig ab. So dauerte es bei den nächsten Versuchen drei Wochen, ehe sich die Leitfähigkeit einem Grenzwerte näherte, der zu $\varkappa = 39·6 \cdot 10^{-6}$ gefunden wurde. Der Versuch wurde hier augenscheinlich zu früh abgebrochen. Nach der Erneuerung des Leitfähigkeitswassers wurde der genannte Wert erst nach fünf Wochen erhalten. Wir fuhren mit den Messungen fort, trotz der sehr geringen täglichen Zunahme der Leitfähigkeit. Nach weiteren vier Wochen wurde eine

spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa = 50{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$, nach noch weiteren sechs Wochen $\varkappa$ zu $68{\cdot}04 \cdot 10^{-6}$ ermittelt. Dann stieg die Leitfähigkeit in den folgenden 14 Tagen nur noch auf $68{\cdot}30 \cdot 10^{-6}$, ein Zeichen, dass wir dem Endwerte sehr nahe sein mussten. Nach Beendigung der Versuche betrug die Hydroxydmenge im Leitfähigkeitsgefäss noch etwa 15 mg.

Ein zweiter Versuch, der mit dem Oxyd aus norm. Magnesiumkarbonat angestellt wurde, zeigte dieselben Erscheinungen. In den drei Wochen, über die die Untersuchung ausgedehnt wurde, fiel die spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa \cdot 10^6 = 169{\cdot}3$ auf 68·92.

Für einen weiteren Versuch wurde ein Oxyd aus Magnesiumnitrat verwendet. Das Oxyd wurde in der Weise gewonnen, dass das zu den ersten Versuchen verwendete Oxyd in destillierter reiner HNO_3 aufgelöst und nach dem Entwässern durch zweistündiges Glühen bei 810° in das Oxyd übergeführt wurde. Das so dargestellte Oxyd, das wiederum, wie früher beschrieben, gesiebt war, war frei von jeder Verunreinigung. Die Messungen wurden über einen Zeitraum von 14 Tagen ausgedehnt. Die gefundenen Werte betrugen:

Am:	1.	2.	3.	5.	8.	14. Tage
$\varkappa \cdot 10^6 =$	227·4,	169·3,	130·1,	127·5,	124·3,	123·1.

Das Oxyd, das aus Magnesiumnitrat gewonnen wurde, verhielt sich also wesentlich anders wie das zuerst untersuchte Oxyd, seine Lösung besass eine bedeutend höhere spezifische Leitfähigkeit. Das Oxyd aus norm. Karbonat wurde in drei bis vier Tagen, das aus Magnesiumnitrat in fünf bis sechs Wochen völlig hydratisiert. Das bedeutet eine gewisse Parallelität mit den Ergebnissen, die wir bei der Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit der Oxyde und Hydroxyde fanden. Auch da zeigten die Oxyde eine bedeutend höhere Reaktionsfähigkeit als die Hydroxyde.

Die Leitfähigkeitswerte, die zu Beginn der Messung erhalten wurden, zeigten dieselbe Eigentümlichkeit wie die in der eingangs erwähnten Arbeit Andersons (loc. cit.) auf analytischem Wege gefundenen Löslichkeitswerte, nämlich, dass das „schwere" MgO eine höhere Löslichkeit zeigte als das „leichte" Oxyd. Dagegen ist die Annahme Andersons, dass die Löslichkeit mit der Hydratisierbarkeit symbat geht, durch die experimentellen Daten widerlegt worden.

Zusammenfassung.

Zur Darstellung der Oxyde wurde von verschiedenen Ausgangsmaterialien ausgegangen, die unter gleichen Bedingungen in das Oxyd

übergeführt wurden. Die Ausgangsmaterialien wurden unter bestimmten reproduzierbaren Bedingungen dargestellt und ihre chemische Zusammensetzung sowie ihr Trockenvolumen ermittelt.

Bei der Überführung feinkristalliner Ausgangsmaterialien in die Oxyde blieb die äussere Kristallgestalt erhalten. Die beim Brennen eintretende Sinterung stand nicht im Verhältnis zur Verminderung der Masse. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass die mikroskopisch sichtbaren Sekundärteilchen in eine grosse Zahl viel kleinerer Teilchen, die Primärteilchen, untergeteilt sein müssen. Da durch die röntgenographischen Untersuchungen bei allen Magnesiumoxyden Würfelstruktur nachgewiesen wurde, sind die Primärteilchen durch Aggregation der Elementarwürfel entstanden zu denken.

Die einzelnen Oxyde unterschieden sich stark im Trockenvolumen und im Volumen unter Druck, ein Beweis dafür, dass Grösse und Gestalt der Sekundärteilchen sowie deren Porenvolumen sehr verschieden sein müssen. Es wurde gezeigt, dass die Stabilität der Sekundärteilchen sehr gross ist.

Die scheinbaren spez. Gewichte wurden unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln bestimmt. Die Abweichungen der gefundenen Werte voneinander wurden auf die verschiedenen Porendimensionen zurückgeführt. Die viel grösseren Unterschiede der Dichten bei den Literaturangaben beruhen offenbar darauf, dass die Oxyde zur Bestimmung des spez. Gewichtes nicht oder nur ungenügend entlüftet worden waren. Die Berechnung der Dichte aus den röntgenographischen Daten ergab eine gute Übereinstimmung mit dem gefundenen höchsten Wert für das spez. Gewicht.

Bei einigen Oxyden wurde die relative Grösse der aktiven Oberfläche durch Farbstoffadsorption ermittelt, die Unterschiede in der Adsorptionsfähigkeit waren gross. Daraus wurde geschlossen, dass die Grösse der Primärteilchen, die ja die Grösse der aktiven Oberfläche bedingt, bei den einzelnen Oxyden verschieden sein muss.

Zur Bestimmung der Hydratationsfähigkeit wurde eine neue Methode ausgearbeitet. Alle Oxyde zeigten einen *S*-förmigen Verlauf der Hydratationskurve. Die Geschwindigkeit der chemischen Wasserbindung war bei den Oxyden aus basischen Karbonaten abhängig von den Darstellungsbedingungen der Ausgangsmaterialien. Die Anwesenheit von Elektrolyten, besonders von Alkali bei der Fällung drückte die Reaktionsfähigkeit herab, ebenso zu kurzes und zu langes Erhitzen des Niederschlages in der Lösung. Als Ursache wurde die mehr oder weniger starke Koagulation der Karbonatteilchen durch den Elektro-

Ausgangsmaterialien.

Nr.	Ausgangs-material	Formel und Molekulargewicht	Verun-reinigungen	Trocken-volumen von 1 g in ccm	Äussere Eigenschaften
Ia	leichtes bas. Magnesium-karbonat	$4\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$ 467·7	Spuren *Na* und *Ca*	3·88	unfühlbar, Mikroskop: unregelmässi[ge] amorphe Flocke[n] von 0·01—0·1 m[m]
Ib	wie Ia	wie Ia	wie Ia	4·12	wie Ia
IIa	wie Ia	$3\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 3\,H_2O$ 365·4	Spuren *Na*, *Ca* und SO_4	5·86	wie Ia
IIb	wie Ia	wie IIa	wie IIa	4·25	wie Ia
III	wie Ia	$4\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$ 467·7	geringe Verunr. von *Na*, *Ca* und SO_4	3·16	wie Ia
IVa	wie Ia	$3\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 5\,H_2O$ 401·4	keine	10·6	wie Ia
IVb	wie Ia	wie IVa	keine	10·4	wie Ia
Va	schweres bas. Magnesium-karbonat	$4\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$ 467·7	starke Verunr. von *Na*, *Ca* und SO_4	2·60	sandig anfühlbar, Mikroskop: Teilche[n] von körn. Aussehe[n] 0·005—0·02
Vb	wie Va	wie Va	wie Va	2·92	wie Va
VIa	wie Va	wie Va	Spuren von *Na*	5·84	wie Va, aber nich[t] in so ausgeprägtem Masse
VIb	wie Va	wie Va	wie VIa	5·92	wie VIa
VII	Magnesium-carbonic. leve „Merck“	$4\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 5\,H_2O$ 485·7	starke Verunr. von *Na*, *Ca* und SO_4	6·44	unfühlbar, Mikroskop: unregelmässig amorphe Flocken
VIII	wie VII	$4\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$ 467·7	Spuren *Na* und SO_4	6·60	wie VII
IX	wie VIII	wie VIII	Spuren *Na*	7·41	wie VII
X	normales Magnesium-karbonat	$MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ 138·4	keine	1·69	Mikroskop: feine Nädelchen von de[r] Form 6seit. Prisme[n]
XIa	Magnesium-ammoniumkarbonat	$MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 + 4\,H_2O$ 252·5	Spuren SO_4	2·35	Mikroskop: durchsichtige rhomb. Kris[talle]
XIb	Gemenge von n. *Mg*-Karb. u. saurem *Mg*-$(NH_4)_2$-Karb.	—	wie XIa	3·08	Konglomerat von feinen Nädelchen u[nd] körn. Kristallpulve[r]
XII	Magnesit	$MgCO_3$ 84·3	0·63% Fe_2O_3	0·69	feste undurchsichtige Teilchen
XIII	Magnesium-nitrat	$Mg(NO_3)_2 . 6\,H_2O$ (etwa 148·3)	keine	0·94	amorphe feste Teilchen

Haup…belle.

Oxyde.

…ussere …nschaften	Trockenvolumen		Gemessene Dichte	Farbstoffadsorption in % des ursprünglichen Gehaltes	Hydratationsgeschwindigkeit		Auflösungsgeschwindigkeit. Anfangswert in Amp.
	…ewöhnlich von … g in ccm	unt. Druck von 318 kg/qcm von 0·5 g			3 Std. %H_2O	6 Std. %H_2O	
…lbar, Mikro- …regelmässi… …phe Flocke… …01—0·1 m…	4·68	0·625	3·5927	90	32·0	59.8	—
wie Ia	4·94	—	—	—	32·7	60·4	—
wie Ia	6·82	—	—	—	32·3	44·6	—
wie Ia	5·17	—	—	—	31·1	44·2	—
wie Ia	4·22	—	—	—	21·5	46·6	—
wie Ia	12·18	0·679	3·5836	75	47·9	68·7	1·4
wie Ia	12·12	—	—	—	47·8	69·6	—
…g anfühlbar, …skop: Teilche… …örn. Ausseh… …005—0·02	3·23	0·486	3·4182	28	14·4	29·9	1·21
wie Va	3·61	—	—	—	14·6	30·3	—
…a, aber nich… …n so aus- …ägtem Masse	6·86	—	—	—	16·2	40·7	—
wie VIa	6·97	—	—	—	17·9	41·2	—
…hlbar, Mikro- …unregelmässig …rphe Flocken	9·24	—	—	—	9·7	26·0	—
wie VII	9·56	—	—	—	16·7	44·1	—
wie VII	10·1	—	—	—	19·4	44·5	—
…roskop: feine …lchen von de… 6seit. Prism…	3·11	0·792	3·5380	80	45·6	70·6	—
…oskop: durch… …ge rhomb. Kri…	4·15	—	—	—	53·4	85·7	—
…glomerat von …n Nädelchen u… …. Kristallpulv…	4·85	—	—	—	49·4	78·5	—
…ste undurch- …htige Teilchen	1·32	0·453	3·5248	53	10·3	27·4	0·92
…morphe feste Teilchen	1·88	0·366	3·3316	13	8·51	13·8	0·54

lyten angenommen, die auf die Art der dispersen Raumerfüllung in den Sekundärteilchen der daraus hergestellten Oxyde von Einfluss war. Langes Auswaschen der Ausgangsmaterialien verbesserte infolge Dispersion die Hydratationsfähigkeit, während die Anwesenheit von Verunreinigungen, besonders von Na^+ und SO_4^{--}, sie verschlechterte. Bei den Oxyden aus feinkristallinem Ausgangsmaterial konnte gezeigt werden, dass bei übereinstimmender Sekundärteilchengrösse die Reaktionsfähigkeit von der Grösse des Volumenelementes des Ausgangsmaterials, bezogen auf ein Magnesiumatom, abhängig war. Die Differenzen aus den Sechs- und Dreistundenwerten für die Hydratation zeigten eine strenge Parallelität mit den Adsorptionswerten, ein Zeichen, dass die Hydratationsgeschwindigkeit in diesem Bereiche eine Funktion der aktiven Oberfläche war.

Die Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit der Oxyde in verdünnter Säure erfolgte nach einem besonderen Verfahren und es ergab sich, dass dieselbe hauptsächlich von der Grösse der „äusseren“ Oberfläche der Sekundärteilchen abhängig war.

Bei der Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit der Magnesiumhydroxyde zeigte sich, dass die Unterschiede, die einzelne MgO-Sorten bei der Auflösung zeigten, auch bei den daraus hergestellten Hydroxyden wiederzufinden waren. Einer Erhöhung der angewandten Hydroxydmenge entsprach auffallenderweise nicht die Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit, sondern letztere stieg viel stärker an als zu erwarten war.

Aus der viel geringeren Auflösungsgeschwindigkeit der Magnesiumhydroxyde gegenüber der der Oxyde musste geschlossen werden, dass unter den angewandten Bedingungen die Auflösung des Oxydes nicht über das Hydrat ging.

Aus Leitfähigkeitsmessungen gesättigter Lösungen mit MgO als Bodenkörper war zu ersehen, dass die Leitfähigkeit zu Beginn, solange der Bodenkörper noch hauptsächlich aus Oxyd bestand, grösser war, als nach der Umwandlung in das Hydroxyd. Bei langem Behandeln mit Wasser nahm die Lösungsgeschwindigkeit der Hydroxyde stark ab. — Die Untersuchung wird im hiesigen Institut auf andere Fälle ausgedehnt werden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
19. Oktober 1923.

Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen.

II. Mitteilung: Kolloides Eisenoxyd.

Von

Robert Wintgen und Martin Biltz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 23.)

In der ersten Mitteilung[1]) des einen von uns konnte am Beispiel der mit Alkali peptisierten Zinnsäure gezeigt werden, dass sich, ausgehend von den Vorstellungen Zsigmondys[2]) über die Mizellen, das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen auch auf Kolloide anwenden lässt; weiter liess sich die mittlere Zusammensetzung der Mizellen angenähert ermitteln und zwar übereinstimmend auf zwei voneinander unabhängigen Wegen.

In der vorliegenden Untersuchung soll versucht werden, die Brauchbarkeit der in der ersten Mitteilung zugrunde liegenden Betrachtungsweise und die daraus entwickelte Art der Berechnung auch am kolloiden Eisenoxyd nachzuweisen. Da gewisse Eisenoxydsole bei Sonnenlicht im Immersionsultramikroskop auszählbar sind, bot sich gleichzeitig die Möglichkeit, die Gesamtmenge Eisenoxyd in einem Kolloidteilchen bzw. in einer Mizelle zu errechnen und nach Bestimmen der Äquivalentaggregation, d. h. derjenigen Anzahl Moleküle Fe_2O_3 in einem Kolloidteilchen, auf die eine elektrische Ladung entfällt, die Gesamtladung eines Kolloidteilchens zu bestimmen.

---

[1]) R. Wintgen, Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Mizellen, 1. Mitteilung: Alkalipeptisierte Zinnsäure. Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 238 (1922).

[2]) Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie II, Elektrische Ladung und der Begriff „Mizelle" Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 292 (1922).

Die untersuchten Sole wurden aus 3%igem Ferrum oxydatum dialysatum D.A.B. 5 und zwar aus mehreren zu verschiedenen Zeiten von der Firma Gehe & Co. in Dresden bezogenen und daher in der Zusammensetzung etwas wechselnden Präparaten (Stammlösungen, Sole 5, 7 und 9) hergestellt. Ausser Eisen und Chlor enthielten sie noch Spuren von Ammoniak und eine geringe Menge organischer Substanz. Durch weiteres Dialysieren dieser Stammlösungen bereiteten wir Hydrosole, die an Chlor relativ ärmer waren, d. h. solche, in denen das Verhältnis $Cl : Fe$ kleiner war als in den Stammlösungen. Die Dialysierzeit und -art sowie die Zusammensetzung der so erhaltenen Sole sind in Tabelle 1 zu finden. Die Tabelle ist geordnet nach steigenden Werten für das Verhältnis Chlor : Eisen. Sol 11 war trübe, alle anderen vollkommen klar.

Tabelle 1.

Sol	$Cl : Fe$	In 100 g Lös.		Aus Sol	Dialysierart	Dialysierzeit	$\varkappa_s \cdot 10^3$	$\varkappa_i \cdot 10^3$	$\varkappa_m \cdot 10^3$	$\varkappa_m \cdot 10^3$ / Mole F_2O_3 in 100 g Lös.
		g Fe	g Cl							
0	0·0605	1·601	0·06144	7	N.	21 Tage	0·4622 (0·3583)	0·2487 (0·1772)	0·2135 (0·1811)	14·90 (12·64)
1	0·0994	2·059	0·1299	9	St.	14 Tage	0·5073 (0·4428)	0·1348	0·3725	20·20
2	0·1132	2·412	0·1734	9	St.	6 Tage	0·6460 (0·5563)	0·1740	0·4720	21·85
3	0·1171	2·671	0·1984	9	St.	84 Std.	(0·6299)			
4	0·1236	2·869	0·2252	9	St.	48 Std.	0·7544 (0·6409)	0·2117	0·5427	21·13
5	0·1238	3·316	0·2607	Stammlösung			0·8509	0·3233	0·5276	17·77
6	0·1311	3·252	0·2707	7	St.	12 Std.	1·240	0·6380	0·602	20·67
7	0·1354	3·260	0.2801	Stammlösung			1·246	0·6443	0·602	20·63
8	0·1451	3·234	0·2979	9	St.	12 Std.	1·725 (1·722)	1·082	0·643	22·20
9	0·1472	3·315	0·3096	Stammlösung			1·525			
10	0·7693	0·9605	0.4691	Durch Dialyse von Eisenchloridlösung	N.	48 Std.	(13·12)	(13·12)	(0)	(0)
11	1·976	0·9954	1·249		N.	72 Std.	(36·46)	(24·12)	(12·34)	(1385)

Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf das nicht gealterte Hydrosol.

Als Dialysatoren wurden verwandt der Sterndialysator (St.) von Zsigmondy und Heyer[1]) unter Verwendung von Pergamentmembranen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 175 (1910).

mit einer Dyalisierfläche von 1250 qcm und ein von Marks Neidle[1]) beschriebener Dialysator (N). Die zu dialysierende Flüssigkeit (etwa 1 Liter) befindet sich in einem Becherglase von etwa 3 Liter Inhalt. In das Hydrosol wird ein an einem Glaszylinder von etwa 5 cm Durchmesser in Sackform festgebundenes grosses, rundes Stück Pergamentpapier hineingehängt. Auf dem Zylinder befindet sich ein mit zwei Glasröhren versehener Stopfen, deren eines bis dicht unter den Stopfen reicht und als Zufluss dient, deren anderes bis fast auf den Boden des Sackes geht und als Abfluss dient. Der Zufluss des zum Dialysieren verwendeten destillierten Wassers oder Regenwassers wird so reguliert, dass die Flüssigkeit bis zu drei Viertel der Höhe des Becherglases reicht. Die Dialysierzeit lässt sich abkürzen, wenn man vom zweiten Tage ab den Inhalt des Becherglases auf 60—70° erhitzt. Erwärmt man sofort, so tritt Trübung und teilweise Ausflockung ein.

Um auch Hydrosole zu untersuchen, die mehr Chlor enthalten als die Stammlösungen, wurden zwei Hydrosole (10 und 11) durch Dialyse eines durch Abstumpfen einer Eisenchloridlösung mit Ammoniak gewonnenen Eisenoxydhydrosols hergestellt.

Die Bestimmung des Eisen- und Chlorgehaltes geschah in folgender Weise:

1. Eisen.

In 5—10 g Hydrosol wurde das Eisenoxyd mit verdünnter Salzsäure unter Zugabe von etwas Salpetersäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und nach dem Glühen wie üblich als Oxyd gewogen.

2. Chlor.

10 ccm Hydrosol wurden zum Lösen des Eisenoxyds warm mit starker Schwefelsäure versetzt und die Lösung weitgehend verdünnt. Nach Zugabe von etwas Salpetersäure wurde das Chlor mit überschüssiger 0·1 norm. Silbernitratlösung als Chlorsilber gefällt und das Silber nach vollständigem Absitzen des Niederschlags in der Kälte mit Rhodanammonium zurücktitriert. Trotz der infolge der grossen Eisenmenge notwendigen grossen Verdünnung der Lösung ist der Umschlag scharf. Die Methode ist, wie durch Vergleichsanalysen von Lösungen mit bekanntem Chlorgehalte unter Zugabe eines grossen Eisenüberschusses festgestellt wurde, durchaus einwandfrei.

Mit den so hergestellten und analysierten Hydrosolen wurden diejenigen Messungen vorgenommen, die zur Berechnung der Äquivalentaggregation und der von den Mizellen eingeschlossenen Chlormenge gemäss der ersten Mitteilung notwendig sind.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der üblichen Weise im Thermostaten bei 25 ± 0·01° ausgeführt. Die erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten der Sole sind in Tabelle 1 unter $\varkappa_s$ zu finden. Die Leitfähigkeit der dialysierten Hydrosole wuchs beim Stehenlassen in

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1270 (1916).

Jenaer Flaschen, und nahm nach ein bis zwei Monaten einen konstanten Endwert an. Tabelle 2, die sich auf das Sol 1 bezieht, gibt hierfür ein Beispiel.

Tabelle 2.

	Datum	$\varkappa_s \cdot 10^3$
nicht gealtert	11. 11. 21	0·4428
gealtert	17. 12. 21	0·4997
"	20. 1. 22	0·5074
"	18. 5. 22	0·5073
"	11. 7. 22	0·5074
"	23. 10. 22	0·5073

Hierüber und über das Verhalten der Sole beim Verdünnen siehe unten S. 421.

Wie durch Duclaux[1]) festgestellt, durch A. Lottermoser und P. Maffia[2]), durch W. Bachmann[3]) und durch unsere Versuche bestätigt wurde, ändert sich die Zusammensetzung der Mizellen in Hydrosolen bei der Ultrafiltration nicht. Es ist dies von vornherein durchaus nicht zu erwarten, wird aber durch die Tatsache bewiesen, dass verschiedene Fraktionen des Ultrafiltrates eines Eisenoxydhydrosols gleiche Leitfähigkeit zeigen. Würde eine Änderung in der Zusammensetzung der Mizellen eintreten, so müsste die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates sich im Laufe der Filtration ändern[4]). Einwände gegen die Berechtigung der Methode der Ultrafiltration zur Aufklärung der Verhältnisse in kolloiden Lösungen wurden von A. Lottermoser[5]) gemacht, der sie aber selbst zusammen mit P. Maffia in der soeben zitierten Arbeit entkräftet. Ferner bestreiten Pauli und Matula[6]) die Brauchbarkeit der Methode, doch werden die hier erhobenen Bedenken durch die angeführte Tatsache als gegenstandslos erwiesen. In der Tat ist also die durch Ultrafiltration von den Mizellen getrennte intermizellare Flüssigkeit als Begriff durchaus nicht „überflüssig"

[1]) Kolloidzeitschr. **3**, 128 (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3613 (1910).

[3]) R. Zsigmondy, Lehrb. d. Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 273.

[4]) Erst wenn das Sol bereits weitgehend durch Ultrafiltration eingeengt ist, tritt eine beträchtliche Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit des Ultrafiltrates auf, ein Zeichen, dass jetzt eine Veränderung in der Zusammensetzung der Mizellen eingetreten ist.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 451 (1907).

[6]) Kolloidzeitschr. **21**, 49 (1917).

(Pauli und Matula), sondern ihre reale Existenz ist experimentell gesichert. Somit muss auch der Ausdruck „Mizelle“ im Duclauxschen Sinne vor dem Paulischen „Elementarkomplex“ den Vorzug erhalten, da, soweit wir sehen, der Unterschied in den beiden Bezeichnungen nur darin besteht, dass die „Mizelle“ eine „intermizellare Flüssigkeit“ verlangt, der „Elementarkomplex“ sich aber in reinem Wasser befindet.

Zum Filtrieren wurde der von Zsigmondy[1]) angegebene Ultrafiltrationsapparat verwandt (siehe 1. Mitteilung S. 21). Es wurde zur Vermeidung von Kohlensäureaufnahme über das Filter statt des Glasringes ein mit einem Natronkalkturm verbundener Trichter gesetzt und mit verschraubt. Auch zwischen die Wasserstrahlpumpe und die Saugflasche wurde ein Natronkalkturm geschaltet. (Genaueres siehe bei E. Beger[2])).

Die Ultrafiltration der Hydrosole 0 bis 9 ergab vollständig farblose Flüssigkeiten, Sol 10 gab ein braunes, Sol 11 ein schwach bräunliches Ultrafiltrat. Die Ultrafiltrationen wurden bei den Solen 1 bis 9 mit gealterten, bei den Solen 0, 10 und 11 mit frisch dialysierten Solen ausgeführt[3]). In Tabelle 1 ist die Leitfähigkeit der Ultrafiltrate unter $\varkappa_i$ eingetragen.

Die Leitfähigkeit des mizellaren Anteils ergibt sich als Differenz aus derjenigen des Sols und der der intermizellaren Flüssigkeit. Sie ist in Tabelle 1 unter $\varkappa_m$ zu finden. In der letzten Spalte ist die Leitfähigkeit des mizellaren Anteils, bezogen auf 1 Mol Fe_2O_3 in 100 g Hydrosol, verzeichnet. Diese, die relative spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils ist ungefähr konstant. Die kleinen Änderungen sind unregelmässig. Nur bei Sol 0 tritt eine Veränderung um rund 100 % auf. Ein Vergleich mit den in der ersten Mitteilung bei der Untersuchung alkalipeptisierter Zinnsäure erhaltenen Werten ergibt, dass hier im Gegensatz zu den vorliegenden Beobachtungen am Eisenoxydhydrosol die relative spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils mit steigender Menge Peptisationsmittel stark abnimmt. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die vorliegenden Versuche sich auf ein viel kleineres Intervall erstrecken.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 447 (1913).

[2]) Kolloidchemische Untersuchungen an Benzidinfarbstoffen. Dissertation, Göttingen 1923.

[3]) Die braune Färbung der Ultrafiltrate der Sole 10 und 11 ist auf ihren hohen Gehalt an kleineren Mizellen, vielleicht auch an kristalloiden eisenhaltigen Bestandteilen, die die Membran passieren, zurückzuführen.

Überführungsversuche an kolloider Zinnsäure[1]) waren mit nicht unbeträchtlichen Ungenauigkeiten behaftet. Die Überführungen wurden in offenen Gefässen durchgeführt, so dass eine nicht ganz einwandfreie Korrektur für das verdampfte Wasser angebracht werden musste. Ferner konnte nur eine recht kleine Strommenge (1—2 Coulombs) hindurchgeschickt werden, da sonst eine Veränderung der Mittelschicht eintrat. Infolgedessen war der erzielte Effekt nur gering, besonders die Genauigkeit der mit Hilfe eines Silbertitrationscoulometers ausgeführten Messung der hindurchgegangenen Strommenge liess zu wünschen übrig. Da eine grössere Genauigkeit erwünscht war, verwandten wir einen Apparat, der die hier aufgeführten Fehlerquellen vermied und es erlaubte, die Messungen im Thermostaten auszuführen.

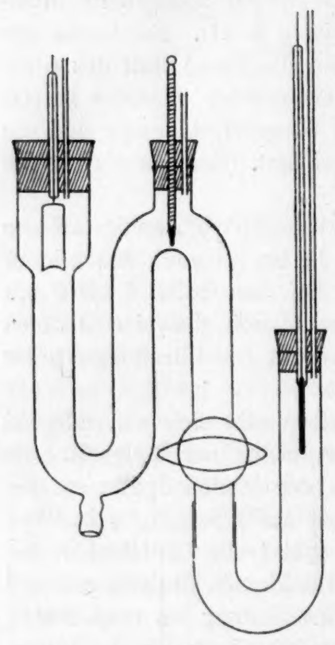


Fig. 1.

Eine solche Vorrichtung ist von H. Krumreich[2]) angegeben worden. Es erwiesen sich einige Änderungen als zweckmässig, wodurch der Apparat, der aus Jenaer Glas angefertigt war, die in Fig. 1 abgebildete Form erhielt. Der Hahn besass eine Bohrung von 1·5 cm Weite, der Küken wurde am Griffe geöffnet und der äussere Hohlraum um die Bohrung herum zum besseren Wärmeausgleich mit Wasser gefüllt. Der den Kathodenraum verschliessende Gummistopfen trug erstens die Platinblechelektrode (angeschweisst an einen Platindraht, der in ein Glasrohr eingeschmolzen war), zweitens ein mit kurzem Schlauchstück und Quetschhahn versehenes Glasrohr.

Der auf der Mittelschicht sitzende Stopfen trug ein Thermometer, ausserdem ein Glasrohr wie der Kathodenstopfen.

Die Anode bestand aus einem 5 cm langen Stück Stangenzink,

---

[1]) E. Heinz, Über kolloide Zinnsäure wechselnden Alkaligehaltes, Diss. Göttingen **1914**. — G. Varga, Kolloidchem. Beihefte **11**, 1 (1919). — K. Littmann, Über Dichte und Korngrössen feinteiliger Substanzen nebst einem Beitrag zur Peptisation der Zinnsäure, Diss., Göttingen **1921**. — R. Wintgen, loc. cit., S. 245.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **22**, 446 (1919).

das mit Siegellack in ein Glasrohr gekittet war. Die Stromzuführung geschah mittels eines in den Zinkstab eingeschmolzenen Kupferdrahtes. Der Anodenstopfen trug ausser diesem Glasrohre ein zweites mit Schlauch und Quetschhahn versehenes Glasrohr.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Das Anodengefäss wurde mit allem Zubehör (Stopfen mit Elektrode, Glasrohr usw.) leer gewogen. Der den Schliff tragende Schenkel des Anodengefässes wurde dabei mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein mit Schlauch und Quetschhahn versehenes Glasrohr trug. Sodann wurde das Gefäss an den Hauptteil des Apparates angesetzt. Dicht an dem Schliffe befanden sich an beiden Teilen des Apparates je zwei Glashäkchen, um die zwei Gummibänder geschlungen wurden. So hielt der Schliff, der ausserdem gut gefettet war, völlig dicht. Nachdem der Apparat gefüllt war, wurde er an einem Stabe hängend in den Thermostaten gebracht. Sobald die Flüssigkeit im Apparate die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden die Quetschhähne an der Anode und an der Mittelschicht geschlossen, die Kathode musste wegen der, wenn auch geringen Gasentwicklung offen bleiben. Die Überführung wurde unter Verwendung einer solchen Spannung durchgeführt, dass 10—20 Milliampere durch den Apparat gingen. Bei Anwendung grösserer Stromstärke trat, obgleich der Thermostat 45 Liter fasste und mit Rührwerk versehen war, beträchtliche Erwärmung um mehrere Grade im Überführungsgefäss ein, wodurch unerwünschte Strömungen und Durchmischung hervorgerufen wurden. Auch bei den oben angeführten niedrigen Stromstärken war diese Störung nicht ganz beseitigt. Die durchgehende Strommenge wurde mittels eines Silbergewichtscoulometers bestimmt. Bei der Bemessung der Versuchsdauer (45—90 Minuten) wurde Wert darauf gelegt, einerseits einen möglichst grossen Effekt zu erreichen, andererseits jedoch die Mittelschicht möglichst unverändert zu behalten. Nach Beendigung des Versuches wurde der Apparat aus dem Thermostaten herausgenommen und der Glashahn geschlossen. Sodann wurde das Anodengefäss abgenommen, so dass die unter dem Glashahn sitzende Flüssigkeit in das zur Aufnahme der Mittelschicht bestimmte Gefäss floss. Das Anodengefäss wurde an der Schliffseite, wie bei der vorigen Wägung, mit dem Gummistopfen verschlossen, die aus dem Schlauche dringende Flüssigkeit floss zur Mittelschicht. Darauf wurde der Quetschhahn geschlossen und das Gefäss zur Wägung gebracht. Sodann wurde die darin befindliche Flüssigkeit quantitativ in ein Becherglas übergeführt, das kolloide Eisenoxyd mit Schwefelsäure zu Sulfat gelöst und die Lösung

in einem Messkolben aufgefüllt. Zur Analyse wurden aliquote Teile verwandt.

Die Mittelschicht bildete ausser den oben erwähnten Anteilen die Flüssigkeit, die nach Öffnen des Glashahnes ablief. Sie wurde direkt zur Analyse verwandt.

Zur Kontrolle wurde auch die Kathodenflüssigkeit analysiert. Sie wurde durch das Ansatzstück am Kathodengefäss in ein gewogenes Becherglas abgelassen, Becherglas mit Inhalt wiederum gewogen und die Flüssigkeit nach Auflösen des Eisenoxyds in Schwefelsäure in einen Messkolben übergeführt. Das Gewicht des am Kathodenbleche abgeschiedenen Gels wurde durch Wägung des Bleches vor und nach der Überführung festgestellt und zum Gewichte der Flüssigkeit im Kathodenraume hinzuaddiert. Das Gel wurde mit der Flüssigkeit zusammen gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde im Messkolben aufgefüllt und aliquote Teile analysiert. Da im Kathodengefäss immer einige Gelstückchen hängen bleiben, hat die Analyse der Kathodenschicht nur den Wert einer rohen Kontrollbestimmung. Für die Rechnung wurden nur die Werte aus der Anodenschicht benutzt.

Ein Überführungsversuch mit Kochsalzlösung von ähnlicher Leitfähigkeit wie die der verwandten Hydrosole (0·00485 norm.), der zur Kontrolle angestellt wurde, ergab als Überführungszahl des Chlors 0·609. Der von Kohlrausch angegebene Wert (auf 25° berechnet) ist 0·597. Für die hier auszuführenden Messungen ist die Genauigkeit der Apparatur ausreichend.

Die Resultate der Überführungsversuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die verwandte Spannung betrug 440 Volt, die Temperatur im Überführungsapparate ging trotz ausgezeichneter Temperaturkonstanz des Thermostaten und trotz kräftigen Rührens bis auf 25·5°.

An den Hydrosolen 10 und 11 liessen sich Überführungsmessungen mit dem verwandten Apparate nicht ausführen, da bei ihnen wegen ihrer grossen spezifischen Leitfähigkeit nur geringe Spannungen benutzt werden konnten. Infolgedessen war der erzielte Effekt nur sehr gering. Bei Vergrösserung der Spannung oder Ausdehnung der Dauer der Überführung blieb die Zusammensetzung der Mittelschicht nicht mehr konstant. Die zuerst ausgeführte Überführung des Sols 6 wurde in einem anderen, noch unzweckmässigen Apparate vorgenommen. Die Resultate sind deshalb unzuverlässig.

Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit wurde im U-Rohr in der von A. v. Galecki[1]) abgeänderten Form im durchsichtigen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 174 (1912).

Tabelle 3.

Tabelle 3.

	Coulombs		100 Gramm Mittelschicht enthalten		Gramm Anodenflüssigkeit	enthalten		S	K
			Gramm Fe	Gramm Cl		Gramm Fe	Gramm Cl		
0·00485 norm. *NaCl*-Lösung	38·0				89·28				
		vor der Überführung		0·01720			0·01536		
		nach der Überführung		0·01699			0·02387		
		Zunahme		— 0·00021			0·00851		
Sol 1	31·2				89·40				
		vor der Überführung	2·059	0·1299		1·841	0·1161		
		nach der Überführung	2·056	0·1270		1·319	0·0923	14·44	2·075
		Zunahme	— 0·003	— 0·0029		— 0·522	— 0·0238		
Sol 2	31·05				90·38				
		vor der Überführung	2·412	0·1734		2·180	0·1567		
		nach der Überführung	2·387	0·1715		1·078	0·1317	13·14	2·191
		Zunahme	— 0·025	— 0·0019		— 0·472	— 0·0250		
Sol 6	31·3				401·1				
		vor der Überführung	3·252	0·2707		13·04	1·086		
		nach der Überführung	3·264	0·2789		12·76	(1·107)	7·177	—
		Zunahme	0·012	0·0082		— 0·26	(0·021)		
Sol 7	59·7				90·87				
		vor der Überführung	3·260	0·2801		2·962	0·2546		
		nach der Überführung	3·240	0·2776		2·460	0·2279	7·266	1·218
		Zunahme	— 0·020	— 0·0025		— 0·502	— 0·0267		

Thermostaten bei $25 \mp 0{\cdot}02^{\circ}$ durchgeführt. Das Hydrosol wurde mit einer Kochsalzlösung von gleicher Leitfähigkeit überschichtet. Die bei einem Potentialgefälle von etwa 80 Volt eintretende Verschiebung der braunen Grenze wurde abgelesen. Wenn die Ablesung in beiden Schenkeln möglich war, ergaben sich gleiche Geschwindigkeiten. Meist jedoch wurde nach kurzer Zeit die Grenze im Anodenraum unscharf. Es wurde dann nur noch im anderen Schenkel gemessen. Die Grenzflächenverschiebung wurde ungefähr alle 2 bis 5 Minuten abgelesen. In Tabelle 4 ist unter u die in Leitfähigkeitsmass umgerechnete Wanderungsgeschwindigkeit eingetragen. Die Werte liegen in dem für Kolloide normalen Bereich und erreichen längst nicht die von Wo. Pauli und J. Matula[1]) und von Wo. Pauli und G. Walter[2]) errechneten hohen Werte, die teilweise noch über der Beweglichkeit des Wasserstoffions liegen[3]).

M. Biltz fand die Möglichkeit, mit Hilfe der bei den Überführungsversuchen gewonnenen Daten die Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen zu berechnen[4]). Diese Methode bietet insofern vor der von v. Galecki beschriebenen Vorteil, als das Überschichten mit einer Elektrolytlösung wegfällt, deren Einfluss auf das Kolloid und dessen Wanderungsgeschwindigkeit nicht kontrollierbar ist. Jedoch ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung der nach beiden Methoden gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten. Die Methode ist natürlich auch auf Kristalloide anwendbar und soll weiter untersucht werden.

Folgende einfache Überlegung führt zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit. Durch die angelegte Spannung wandern Mizellionen aus dem zylindrischen Anodenraum heraus. Es bildet sich eine unscharfe Grenze zwischen mizellionhaltiger und mizellionfreier Flüssigkeit, die sich von der Anode aus gegen die Mittelschicht hin verschiebt. Setzt man u = Wanderungsgeschwindigkeit des Mizellions in cm/sec, z = Dauer der Überführung in Sekunden, s = Mole Fe_2O_3 aus dem Anodenraum weggewandert, r = Mole Fe_2O_3 vor der Überführung im Anodenraum vorhanden, l_1 = Länge des Anodenraums in cm, l_2 = Länge des Überführungsapparates von Elektrode zu Elektrode in cm, E = an-

[1]) Loc. cit.

[2]) Koll. Beih. **17**, 256 (1923).

[3]) Die hohen Werte für die Beweglichkeit des Kolloidions rühren daher, dass die genannten Autoren die Leitfähigkeit der intermizellaren Flüssigkeit nicht berücksichtigen.

[4]) Von ähnlichen Überlegungen ausgehend scheint schon J. Duclaux, Journ. chim. phys. **7**, 413 (1909) Wanderungsgeschwindigkeiten gemessen zu haben. Vgl. auch O. Lösenbeck, Koll. Beih. **16**, 38 (1922); W. Grundmann, Koll. Beih. **18**, 199 (1923).

gelegte Spannung in Volt, $f =$ Verschiebung der Grenzfläche in cm, so ist

$$f = z \cdot u. \tag{1}$$

Weiter besteht die Beziehung:

$$\frac{\text{Anzahl der aus dem Anodenraum weggewanderten Mizellionen}}{\text{Anzahl der vor der Überführung im Anodenraum vorh. Mizellionen}} = \frac{f}{l_1}.$$

Da die Anzahl der Mizellionen der Anzahl Mole Fe_2O_3 proportional ist, so ist

$$\frac{s}{r} = \frac{f}{l_1}. \tag{2}$$

Durch Einsetzen von f aus (1) in (2) erhält man

$$u = \frac{s \cdot l_1}{z \cdot r}. \tag{3}$$

Soll u in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} : \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und in Leitfähigkeitsmass ausgedrückt werden, so ist

$$u = \frac{s \cdot l_1 \cdot l_2 \cdot 96500}{z \cdot r \cdot E}. \tag{4}$$

Voraussetzung für die Gültigkeit der gegebenen Ableitung ist lediglich überall gleicher Querschnitt des Überführungsapparates, eine Forderung, die der angewandte Apparat sehr angenähert erfüllte. Die folgende Tabelle 4 enthält die diesbezüglichen Versuchsergebnisse und einen Kontrollversuch mit 0·005 norm. Kochsalzlösung. Unter u sind in der ersten Reihe die nach der eben beschriebenen Methode gefundenen Werte, in der zweiten Reihe für $NaCl$-Lösung der von Kohlrausch gefundene (auf 25° umgerechnete) Wert, für die Sole die im U-Rohr nach v. Galecki bestimmten Werte angegeben.

Tabelle 4.

	s	z	r	u		
0·05 norm. $NaCl$-Lösung	0·000240	2700	0·000433	78·8	75·5	$E = 440$
Sol 1	0·00467	3600	0·01648	30·2	35·1	$l_1 = 25$
Sol 2	0·00423	2700	0·01952	30·8	30·9	$l_2 = 70$
Sol 7	0·00450	2700	0·02653	24.1	28·6	

Mit den gegebenen Daten lässt sich nunmehr die Äquivalentaggregation und die eingeschlossene Chlormenge nach den in der ersten Mitteilung entwickelten Formeln berechnen:

$$A_L = m_1 \cdot \frac{A}{1000\, \varkappa_m}, \tag{5}$$

A_L = Äquivalentaggregation (berechnet unter Verwendung von Leitfähigkeitsmessungen) = Anzahl der auf 1 Äquivalent des Mizellions entfallenden Mole Fe_2O_3; m_1 = Mole Fe_2O_3 im Liter; $\Lambda = u + v$; u = Wanderungsgeschwindigkeit des Mizellions; v = Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions (beide in Leitfähigkeitsmass); $\varkappa_m$ = spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils.

$$A_{\ddot{U}} = \frac{S \cdot \varkappa_s \cdot \Lambda}{\varkappa_m \cdot u}, \tag{6}$$

wo bedeuten: $A_{\ddot{U}}$ = Äquivalentaggregation (berechnet unter Verwendung von Überführungsmessungen); S = Anzahl der pro Faraday überführten Mole Fe_2O_3; $\varkappa_s$ = spezifische Leitfähigkeit des Sols; die übrigen Buchstaben in bereits erklärter Bedeutung.

In der ersten Mitteilung ist insofern ein Versehen unterlaufen, als mit B in den Berechnungen aus der Leitfähigkeit die im ganzen zum Mizelläquivalent gehörigen Mole KOH später (S. 258) bei den Berechnungen aus der Überführung nur die eingeschlossenen Mole KOH bezeichnet wurden. Im folgenden sollen entsprechend der zweiten Definition unter B stets nur die eingeschlossenen Grammatome Chlor verstanden sein. Demnach folgt für die hier untersuchten Sole, wenn man mit m_1 und m_2 die Mole Fe_2O_3 und die Grammatome Cl im Liter Sol bezeichnet und mit $[Cl_i]$ die Chlorinonenkonzentration in der intermizellaren Flüssigkeit[1]), dass im ganzen auf A Mole Eisenoxyd

$$\frac{(m_2 - [Cl_i]) \cdot A}{m_1}$$

Grammatome Chlor entfallen. Eins von diesen ist kompensierendes Cl, der Rest ist eingeschlossen. Also:

$$B_L = \frac{(m_2 - [Cl_i]) \cdot A_L}{m_1} - 1. \tag{7}$$

Gemäss der ersten Mitteilung:

$$B_{\ddot{U}} = \frac{K \cdot \varkappa_s \cdot \Lambda}{\varkappa_m \cdot u} + \frac{v}{u}, \tag{8}$$

wo bedeuten: K = Anzahl der pro Faraday überführten Grammatome Cl; die übrigen Buchstaben in bereits erklärter Bedeutung.

Für die Berechnung wurden für u die nach v. Galecki gefundenen Werte, für v der Wert 75·5 gesetzt. Tabelle 5 und 6 geben die erhaltenen Resultate wieder.

---

[1]) Über die Bestimmung von $[Cl_i]$ siehe S. 419.

Tabelle 5.

Sol	$Cl:Fe$ in Gramm-atomen	Gramm-atome Cl in 1 Liter Sol $= m_2$	Mol F_2O_3 in 1 Liter Sol $= m_1$	$\varkappa_m \cdot 10^3$	$\varkappa_i \cdot 10^3$	Λ	A_L	B_L	$[Cl_i^-]$	$[Cl_e^-]$	$[Cl_k^-]$	$\%\ Cl_i^-$	$\%\ Cl_e^-$	$\%\ Cl_k^-$
Duclaux	0·004280	0·00005361	0·006263	0·0015	—	117·7	491·4	3·206	(0·0)	0·00004086	0·00001275	0·00	76·22	23·78
„	0·02128	0·004902	0·1152	0·1485	0·0435	116·8	90·61	2·775	0·000103	0·003528	0·001271	2·10	71·97	25·93
„	0·02128	0·002132	0·05010	0·0572	0·0408	117·7	103·1	3·189	0·000097	0·001549	0·000486	4·55	72·66	22·79
„	0·03703	0·0004639	0·006263	0·0026	—	117·7	283·5	20·00	(0·0)	0·0004418	0·0000221	0·00	95·24	4·76
Maffia	0·04081	0·001777	0·02177	0·0118	0·0383	100	184·5	13·29	0·000100	0·001559	0·000118	5·63	88·24	6·13
0 frisch	0·0605	0·01763	0·1459	0·1811	0·1772	111·0	89·43	9·55	0·00042	0·01558	0·00163	2·38	88·37	9·25
0 gealtert	0·0605	0·01763	0·1459	0·2135	0·2487	111·0	75·85	7·86	0·00059	0·01512	0·00192	3·34	85·76	10·90
Maffia	0·08897	0·03694	0·2076	0·263	0·437	100	78·94	12·65	0·00114	0·03317	0·00263	3·09	90·09	6·82
Duclaux	0·09676	0·001212	0·006263	0·0115	—	117·7	64·10	11·40	(0·0)	0·001114	0·000098	0·00	91·91	8·09
Maffia	0·09874	0·004935	0·02499	0·016	0·075	100	156·2	28·73	0·000195	0·004580	0·000160	3·95	93·15	2·90
1	0·0994	0·03749	0·1887	0·3725	0·1348	110·6	56·03	10·04	0·00032	0·03380	0·00337	0·85	90·16	8·99
2	0·1132	0·05026	0·2220	0·4720	0·1740	106·4	50·04	10·24	0·00041	0·04541	0·00444	0·82	90·35	8·83
4	0·1236	0·06568	0·2662	0·5427	0·2117	107·3	52·63	11·89	0·00050	0·06012	0·00506	0·76	91·53	7·70
5	0·1238	0·07644	0·3076	0·5276	0·3233	106·2	61·92	14·23	0·00076	0·07071	0·00497	1·00	92·50	6·50
6	0·1311	0·07933	0·3026	0·602	0·6380	106·2	53·38	12·73	0·00151	0·07215	0·00567	1·90	90·95	7·15
7	0·1354	0·08211	0·3032	0·602	0·6443	104·1	52·43	12·93	0·00153	0·07480	0·00578	1·86	91·10	7·04
8	0·1451	0·08729	0·3009	0·643	1·082	106·9	50·03	13·09	0·00256	0·07872	0·00601	2·93	90·18	6·89

Die Messungen von Maffia sind bei 18°, alle anderen bei 25° ausgeführt.

Tabelle 6.

Sol	$\varkappa_s \cdot 10^3$	u	v	S	K	$A_Ü$	$B_Ü$
1	0·5073	35·1	75·5	14·44	2·075	61·97	11·06
2	0·6460	30·9	75·5	13·14	2·191	61·93	12·76
6	1·240	30·7	75·5	7·177	—	51·13	—
7	1·246	28·6	75·5	7·266	1·218	54·71	11·81

Da der Gehalt der Lösungen in Gewichtsprozenten ermittelt wurde (siehe Tabelle 1) und m_1 den Gehalt im Liter angibt, musste eine entsprechende Umrechnung vorgenommen werden. Dazu diente die in der Untersuchung des einen [1]) von uns über die Dichte und Lichtbrechung kolloider Lösungen auf Eisenoxydhydrosole bezügliche Formel für die Abhängigkeit des spezifischen Volumens vom Prozentgehalt. Unter Berücksichtigung, dass sich die Angaben der zitierten Arbeit auf den Gehalt an Eisenhydroxyd beziehen, ergibt sich, wenn g und G die Gramm Fe_2O_3 in 1000 ccm bzw. in 1000 Gramm Sol angeben:

$$g = \frac{G}{1{\cdot}00296 - 0{\cdot}00087092 \cdot G}. \qquad (9)$$

In die Tabelle 5 sind auch Werte aufgenommen, die von uns aus Messungen von Duclaux und Maffia berechnet wurden. Die Messungen von Duclaux sind wie die unseren bei 25°, die von Maffia bei 18° ausgeführt. Dementsprechend ist bei den Berechnungen aus den Werten von Maffia $\varLambda$ schätzungsweise gleich 100 gesetzt worden. Die meisten der von Maffia mitgeteilten Werte zeigen einen sehr kleinen Unterschied von $\varkappa_s$ und $\varkappa_i$, obwohl die Ultrafiltrate durchweg fast eisenfrei sind. Dies deutet, wie auch schon Maffia bemerkt, darauf hin, dass die Leitfähigkeit des Sols vorzugsweise von Elektrolyten herrührt, und die in verhältnismässig geringer Menge vorhandenen, dafür sehr grossen Mizellionen nur wenig zur Leitfähigkeit beitragen. Diese Messungen waren für unsere Zwecke nicht verwertbar, wir verwandten nur die Messungen von Maffia an solchen Solen, die einen beträchtlichen Unterschied zwischen $\varkappa_s$ und $\varkappa_i$, also verhältnismässig grosses $\varkappa_m$ zeigten.

Aus den Tabellen geht hervor, dass die aus den Leitfähigkeitsmessungen und die aus den Überführungsmessungen errechneten A- und B-Werte befriedigend übereinstimmen. Die der ersten Mitteilung zugrunde liegende Betrachtungsweise und die daraus entwickelte Art der Berechnung der quantitativen Zusammen-

[1]) R. Wintgen, Koll. Beih. 7, 255 (1915).

setzung der Mizelle hat sich also auch beim kolloiden Eisenoxyd bewährt.

Bei der Beurteilung der berechneten Werte ist zu berücksichtigen, dass unsere Sole alle in derselben Weise bereitet wurden, die Sole von Duclaux sind in ähnlicher Weise wie die unseren hergestellt, während Maffia seine Lösungen durch Peptisation von Eisenoxydgel mit $FeCl_3$ erhielt. Im allgemeinen nehmen analog zu den Verhältnissen bei der alkalipeptisierten Zinnsäure (siehe 1. Mitteilung) die A-Werte zu, je weniger Chlor im Verhältnis zu Eisen vorhanden ist, während die B-Werte im allgemeinen im entgegengesetzten Sinne laufen. Die B-Werte aus Maffias Messungen sind ausnehmend hoch, was mit der abweichenden Art der Herstellung zusammenhängen mag.

Weiter wurde dann, namentlich um näheren Aufschluss über die Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit zu erhalten, versucht, die Wasserstoffionenkonzentration in den Solen potentiometrisch zu bestimmen.

Es gelang nicht, Messungen mit den Hydrosolen selbst auszuführen. Trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen wurde konzentriertes Hydrosol beim Durchleiten des Wasserstoffs bei Berührung mit dem Platinbleche immer viskoser und erstarrte schliesslich zu einer klaren, gelatinösen Masse. Verdünntes Hydrosol trübte sich mehr und mehr, gleichzeitig stieg die Spannung dauernd an. Selbst wenn (unter Abänderung des Wasserstoffelektrodengefässes) die mit Wasserstoff gesättigte Elektrode, sei es, dass sie blank oder mit Platinschwarz überzogen verwandt wurde, nur zur Messung auf kurze Zeit in das Hydrosol getaucht wurde, liessen sich keine konstanten Werte erhalten. Zwar flockte das Hydrosol beim Durchperlen des Wasserstoffs ohne Platin nicht aus, doch fing die Spannung sofort zu steigen an, wenn die Elektrode zur Messung in das Hydrosol gesenkt wurde. Der Grund der Flockung ist vielleicht, wie schon Pauli und Walter, die bei diesen Messungen auch auf Schwierigkeiten gestossen sind, angeben, darin zu suchen, dass das Hydrosol bei Berührung mit dem mit Wasserstoff gesättigten Platin Reduktion erleidet. Es blieb nichts anderes übrig, als die Wasserstoffionenkonzentration im Ultrafiltrate zu messen, ein Verfahren, das berechtigt ist, da, wie früher bewiesen, die Mizelle bei der Ultrafiltration keine Veränderung erleidet.

Gemessen wurde gegen eine $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode, die einer von James H. Ellis[1]) beschriebenen nachgebildet war. Die Materialien

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 741 (1916).

zur Füllung wurden genau nach den von Ellis gegebenen Vorschriften hergestellt.

Das Wasserstoffelektrodengefäss war dem von N. Bjerrum[1]) angewandten nachgebildet und enthielt zwei platinierte Platinbleche als Elektroden, von denen das eine zur Kontrolle diente. Der verwandte Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Natronlauge zwischen Nickelelektroden entwickelt und nach dem Trocknen mit Schwefelsäure durch Überleiten über erhitzten Palladiumasbest von etwa noch vorhandenem freien Sauerstoff befreit. Das Elektrodengefäss wurde im Thermostaten auf $25 \mp 0{\cdot}01^\circ$ gehalten.

Zur Elimination des Diffusionspotentials diente gesättigte Chlorkaliumlösung. Nach Niels Bjerrum[2]) ist die Elimination nicht vollständig. Jedoch konnte man sich für die beabsichtigte Messung mit dieser Methode begnügen, da die Schwankungen in den Messungen grösser waren als der durch unvollständige Elimination des Diffusionspotentials vermutete Fehler, und es ferner nicht sicher erschien, ob die ebendort beschriebene Bjerrumsche Extrapolationsmethode zur Eliminierung des Diffusionspotentials und ebenso die anderen bekannten rechnerischen Methoden genauere Resultate ergeben.

Zur Kontrolle der Apparatur wurde die Kette

$$Hg-HgCl-0{\cdot}1 \text{ norm. } KCl-3{\cdot}5 \text{ norm. } KCl-0{\cdot}1 \text{ norm. } HCl-H_2-Pt$$

gemessen. Sie lieferte eine Spannung von 0·3986 bis 0·4001 Volt. Der neueste, mit allen erdenklichen Vorsichtsmassregeln ermittelte Wert, der von Loomis und Meacham[3]) angegeben ist, beträgt 0·3988 bis 0·3994 Volt. Die erhaltenen Spannungen und die daraus nach der Formel

$$[H^+] = 10^{-\frac{\pi - 0{\cdot}3369}{0{\cdot}05912}} \qquad (10)$$

berechneten Wasserstoffionenkonzentrationen sind in Tabelle 7 unter

$$\pi_{\text{gef.}} \text{ bzw. } [H^+] \cdot 10^4$$

zu finden und sind (bei angenähert demselben Eisen- und Chlorgehalt der Sole) über hundertmal grösser als die von Pauli und Walter[4])

---

[1]) Det kgl. Danske Vidensk. **4**, 13 (1906); siehe auch S. P. L. Sörensen, Über die Messung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei biologischen Prozessen, Ergebn. d. Physiol. **12**, 393 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 428 (1905).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2310 (1916).

[4]) Loc. cit., S. 259.

angegebenen, im Flockungsfiltrate gemessenen Werte [1]). Der potentiometrisch ermittelten Wasserstoffionenkonzentration entspricht auch die Leitfähigkeit der Ultrafiltrate. Unter der Annahme nämlich, dass die intermizellare Flüssigkeit im wesentlichen nur Salzsäure enthält (auch geringe Mengen Ammonium sind im Ultrafiltrat nachgewiesen), lässt sich aus der auf potentiometrischem Wege gefundenen Wasserstoffionenkonzentration auf Grund der Gleichung:

$$1000\,\varkappa = n \cdot \Lambda_\infty^{HCl} = [H^+] \cdot \Lambda_\infty^{HCl} = [H^+] \cdot 422{\cdot}5 \qquad (11)$$

die spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates angenähert berechnen. Die so gefundenen Werte sind unter $\varkappa_{i\,\text{ber.}}$ in Tabelle 7 angegeben; daneben stehen unter $\varkappa_{i\,\text{gef.}}$ die gemessenen Werte. Unter $\pi_{\text{ber.}}$ finden sich die aus $\varkappa_{i\,\text{gef.}}$ berechneten Spannungen. Sie stimmen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen mit den gemessenen annähernd überein [2]).

Tabelle 7.

Sol	$\pi_{\text{gef.}}$ (in Millivolt)	$\pi_{\text{ber.}}$ (in Millivolt)	$[H^+] \cdot 10^4$	$\varkappa_{i\,\text{gef.}} \cdot 10^3$	$\varkappa_{i\,\text{ber.}} \cdot 10^3$
0	532·2	536·9	4·97	0·177	0·210
1	538·7	543·6	3·85	0·135	0·163
2	528·9	537·0	5·65	0·174	0·239
4	532·5	532·0	4·91	0·212	0·207
5	519·0	521·2	8·31	0·323	0·351
8	497·8	490·1	19·0	1·082	0·803

Wir sind jetzt imstande, die ungefähre quantitative Verteilung [3]) des Chlors in den Hydrosolen zu bestimmen. Die Gesamtmenge des Chlors ist analytisch bestimmbar und findet sich in Tabelle 5 unter m_2. Aus der Leitfähigkeit des Ultrafiltrates beziehungsweise potentiometrisch ergibt sich die Chlorionenkonzentration der intermizellaren Flüssigkeit: $[Cl_i^-]$. Zur Mizelle gehört dann die Differenz $m_2 - [Cl_i^-]$. Da A_L die Äquivalentaggregation ist, also A_L Moleküle Fe_2O_3 eine elektrische La-

[1]) Bei der Flockung treten unübersichtliche Verhältnisse auf. Wahrscheinlich geht ein Teil der Säure mit in den Niederschlag.

[2]) In ähnlicher Weise ergibt sich aus den in Tabelle 5 aufgenommenen Messungen Maffias für die beiden letzten Messungen aus der Leitfähigkeit der Ultrafiltrate gemäss der Gleichung

$$[Cl_i^-] = \frac{1000 \cdot \varkappa_i}{383{\cdot}9}$$

eine Chlorionenkonzentration von 0·20 und 1·14 Millimol im Liter, während Maffia analytisch 0·34 und 1·13 Millimol fand ($383{\cdot}9 = \Lambda_\infty^{HCl}$ bei 18° nach Kohlrausch). Für die erste seiner in Tabelle 5 aufgenommenen Messungen hat Maffia die Chlorionenkonzentration im Ultrafiltrat nicht bestimmt.

[3]) Dass es sich bei den untersuchten Solen um isodisperse Systeme handelt, ist sehr unwahrscheinlich. Die angegebenen Zahlen stellen also die Mittelwerte dar.

dung tragen, entfällt auf A_L Moleküle Fe_2O_3 ein kompensierendes Chlorion, auf die im ganzen im Sol vorhandenen m_1 Mole Fe_2O_3 kommen dann $\frac{m_1}{A_L}$ Grammatome kompensierender Chlorionen. Die Konzentration der kompensierenden Chlorionen im Liter beträgt also

$$[Cl_k^-] = \frac{m_1}{A_L} \,. \tag{12}$$

Der nicht in Form freier Ionen vorhandene Rest des Gesamtchlors, kurz als eingeschlossenes Chlor mit $[Cl_e^-]$ bezeichnet, beträgt demnach

$$[Cl_e^-] = m_2 - [Cl_i^-] - [Cl_k^-]. \tag{13}$$

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt; dabei ist der Gleichmässigkeit halber $[Cl_i^-]$ durchweg aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet.

Duclaux hat bei einigen seiner Sole die Werte für $\varkappa_i$ nicht angegeben. Die Wasserstoff- und Chlorionenkonzentration in der intermizellaren Flüssigkeit lässt sich also hier nicht berechnen, sie dürfte aber relativ so gering sein, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann, was bei den Rechnungen geschehen.

Zur Kontrolle wurde für Sol 2 die Gesamtmenge der freibeweglichen Chlorionen mit dem Sol selbst direkt mit Hilfe der 0·1 norm. Kalomelelektrode bestimmt in der Weise, wie von Pauli und Matula[1] beschrieben. Die Spannung schwankte zwischen 0·0745 und 0·0756 Volt, im Mittel 0·0751 Volt, woraus sich $[Cl^-] = 0{\cdot}00536$ ergibt, während Tabelle 5 den Wert

$$[Cl_i^-] + [Cl_k^-] = 0{\cdot}00041 + 0{\cdot}00444 = 0{\cdot}00485$$

liefert. Mit dem potentiometrisch ermittelten Werte für die Wasserstoff- und damit auch für die Chlorionenkonzentration der intermizellaren Flüssigkeit (siehe Tabelle 7) erhält man in noch besserer Übereinstimmung den Wert $0{\cdot}00057 + 0{\cdot}00444 = 0{\cdot}00501$.

Die drei letzten Spalten der Tabelle 5 geben die Verteilung des Gesamtchlors in Prozenten.

Den aus den Versuchen 1 und 4 von Duclaux berechneten Werten ist wegen Kleinheit von $\varkappa_m$ kein grosses Gewicht beizulegen. Sieht man von diesen Messungen ab, so ergibt sich aus Tabelle 5, die nach steigenden Werten für das Verhältnis $Cl : Fe$ geordnet ist, dass bei weitem die grösste Menge des Gesamtchlors in nicht frei beweglicher Form vorhanden ist, etwa 70 bis 90%; und zwar enthalten die Mizellen der an Chlor relativ ärmsten Sole relativ am wenigsten Chlor eingeschlossen.

[1] Loc. cit., S. 50.

Etwa 25—6 % des Gesamtchlors ist als kompensierendes Chlor vorhanden und zwar enthalten die chlorärmsten Sole relativ am meisten. Nur ein geringer Bruchteil des Gesamtchlors 1—5 % befindet sich in Form von *HCl* in der intermizellaren Flüssigkeit.

Dass das Chlor in der intermizellaren Flüssigkeit mit dem gesamten zur Mizelle gehörigen Chlor im Adsorptionsgleichgewicht steht, ist von Maffia, Freundlich und Wo. Ostwald[1]) gezeigt worden.

Duclaux[2]) stellte fest, dass die relative spezifische Leitfähigkeit der Mizellen mit zunehmender Verdünnung kleiner wird und führt dieses Verhalten auf Abnahme der Ionisation der Mizellen zurück. Uns scheint folgende Erklärung ungezwungener. Beim Verdünnen des Sols sind die Mizellen bestrebt, sich mit der neuen Chlorionenkonzentration der intermizellaren Flüssigkeit ins Gleichgewicht zu setzen, dies geschieht dadurch, dass sowohl die aufladenden dissoziierten *FeOCl*-Moleküle schnell hydrolysieren wie auch dadurch, dass die eingeschlossenen chlorhaltigen Elektrolyte mit der Zeit herausdiffundieren. Der erste Effekt beim Verdünnen ist also der, dass die Konzentration der zur Mizelle gehörigen kompensierenden oder freien Chlorionen abnimmt, dadurch muss auch die relative spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils abnehmen; da das Verhältnis der Menge der kompensierenden Chlorionen zu der Gesamtmenge des zur Mizelle gehörigen Chlors kleiner wird, muss im Sinne von Duclaux die „Ionisation" der Mizelle beim Verdünnen zurückgehen. Die relative spezifische Leitfähigkeit des Sols (also des ganzen Systems) aber nimmt beim Verdünnen zu, weil die durch Hydrolyse der aufladenden *FeOCl*-Moleküle gebildete Salzsäure schnell wandernde Wasserstoffionen liefert. Die langsam herausdiffundierenden Elektrolyte bewirken mit der Zeit eine allmähliche Zunahme der Leitfähigkeit des Sols, das Sol altert. In Tabelle 5 ist die Zusammensetzung des Sols 0 in frischem und gealtertem Zustande angegeben. Man sieht, dass beim Altern Chlor aus den Mizellionen herausgeht, ein Teil geht in die intermizellare Flüssigkeit, ein grösserer Teil wirkt kompensierend. —

Die Auszählung der Eisenoxydmizellen im Immersionsultramikroskop war nur bei Beleuchtung mit intensivem Sonnenlicht möglich, da bei Beleuchtung mit Bogenlicht ein nicht auflösbarer Lichtkegel verblieb. Auch bei Sonnenlicht war es nicht ganz sicher, ob alle Teilchen sichtbar waren, so dass die gefundenen Werte für die Teilchenzahl, worauf ausdrücklich hingewiesen sei, untere Grenzwerte darstellen.

---

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 509, Leipzig 1922.

[2]) Loc. cit., S. 420.

Ausgezählt wurden Sol 4 und das gealterte Sol 0 mit dem Instrument des Instituts. Zur Kontrolle wurde eine Auszählung in den optischen Werkstätten der Firma Winkel mit den neuen Objektiven des Zsigmondyschen Immersionsultramikroskops mit anderer Spaltlinse und anderer Netzteilung ausgeführt. Die Übereinstimmung liess nichts zu wünschen übrig. Jeder im folgenden angeführte Einzelwert ist aus je 100 Auszählungen erhalten.

1. Sol 0. Verdünnung 40000, in 308 μ^3 1·06; 0·93; 0.75; 0·86; 0·93; 0·94; im Mittel 0·91 Teilchen.
   In 163 μ^3 0·56; 0·55; im Mittel 0·56 Teilchen.

Da von vornherein nicht ausgeschlossen war, dass beim Verdünnen mit Wasser die Zahl der Teilchen sich änderte, wurden auch einige Auszählungen unter Verdünnen mit Ultrafiltrat gemacht, es ergab sich:

   Sol 0. Verdünnung 25000; in 163 μ^3 0·68; 0·50; 0·53; 0·61; im Mittel 0·58 Teilchen.

2. Sol 4. Verdünnung 160000, in 163 μ^3 0·51; 0·44; im Mittel 0.48 Teilchen.

Teilchenzahl in 1 ccm.

	Mit Wasser verdünnt		Mit Ultrafiltr. verd.	Mittel	Gewicht eines Teilchens
Sol 0	$11{\cdot}80 \cdot 10^{13}$	$13{\cdot}48 \cdot 10^{13}$	$8{\cdot}90 \cdot 10^{13}$	$11{\cdot}39 \cdot 10^{13}$	$2{\cdot}01 \cdot 10^{-16}$ g
Sol 4	$4{\cdot}71 \cdot 10^{14}$		—	$4{\cdot}71 \cdot 10^{14}$	$8{\cdot}71 \cdot 10^{-17}$ g

Daraus ergibt sich, dass ein Teilchen, also ein Mizellion, von Sol 0 $7{\cdot}63 \cdot 10^5$ und ein Teilchen von Sol 4 $3{\cdot}31 \cdot 10^5$ Moleküle Fe_2O_3 enthält. Hieraus folgt, wenn man bedenkt, dass die Anzahl Moleküle in einem Mizellion geteilt durch die Äquivalentaggregation A die Wertigkeit ergeben muss, dass dem Mizellion eine Wertigkeit von 10230 bzw. 6494 zuzuschreiben ist. Der Radius des kugelförmig und massiv mit Fe_2O_3 (Dichte = 5·1) erfüllt gedachten Teilchens beträgt dann 21·1 bzw. 16·0 $\mu\mu$.

Die Voraussetzung, dass die im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen massiv mit Eisenoxyd erfüllt sind, trifft sicherlich nicht zu, die Teilchen enthalten vielmehr (ausser Cl) viel Wasser, sie haben eine gewisse „Schwammigkeit“. Immerhin lässt sich ein oberer Grenzwert angeben: wären nämlich die schwammigen Teilchen im unverdünnten Sol so dicht gelagert, dass sie sich unmittelbar berührenten, so wäre ihr Radius bei Sol 0

$$R = \frac{10^7}{2\sqrt[3]{11{\cdot}39 \cdot 10^{13}}} = 103\ \mu\mu, \text{ bei Sol 4 } R = \frac{10^7}{2\sqrt[3]{4{\cdot}71 \cdot 10^{14}}} = 64\ \mu\mu.$$

Näheres hierüber in einer späteren Mitteilung.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Revision des Atomgewichtes des Natriums.

Von

E. Moles und J. M. Clavera[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 23.)

Die Untersuchungen über das Atomgewicht des Natriums sind nicht sehr zahlreich. Bis 1905, wo grosse Fehler in den bis dahin als „Standard“ angenommenen Atomgewichten von Stas endgültig bewiesen wurden, sind nur die Bestimmungen von Penny (1839), Pelouze (1845), Dumas (1860), Stas (1860), sowie die indirekte von Richards (1891), Ramsay und Aston (1892) und Hibbs (1896) zu finden.

Seit 1905, d. h. in den letzten 18 Jahren, ist als einzige direkte Bestimmung des Atomgewichtes von *Na* die grundlegende Revision von Richards und Wells (1905) erschienen. Daneben sind noch zu finden die indirekten Untersuchungen von Goldbaum (1911), Richards und Hoover (1915) und Smith und van Haagen (1918). Wir wollen nur die letzten nach Brauner als „moderne“ bezeichneten Werte in Betracht ziehen und die betreffenden Arbeiten ganz kurz besprechen.

Richards und Wells[2]) haben die Analyse von *NaCl* und *NaBr* ausgeführt und dabei die Verhältnisse *NaCl*:*Ag*, *NaCl*:*AgCl* und *NaBr*:*AgBr* bestimmt. Die Arbeit wurde mit der peinlichsten Sorgfalt und unter Benutzung aller Vorsichtsmassregeln der modernen Harvardschen Technik für die „klassischen“ Analysen ausgeführt. Unter Zugrundelegung der im Harvard-Laboratorium bestimmten und als wahrscheinlichste für *Ag*, *Cl* und *Br* angenommenen Atomgewichts-

[1]) Auszug aus der Inaug.-Diss. von J. M. Clavera.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 459 (1905).

werte wurden für das Natrium die Werte 22·997 und 22·998 abgeleitet.

Goldbaum[1]) führte in Smiths Laboratorium (Pennsylvania) eine Reihe sehr gut übereinstimmender Elektroanalysen von $NaCl$ und $NaBr$ unter Benutzung einer Quecksilberkathode und einer Silberanode aus. Aus der Gewichtszunahme der Anode leitete er die Atomgewichte von Cl und Br ab. Wir haben aus dem Verhältnisse $NaCl : Cl$ und $NaBr : Br$ und unter Annahme von $Cl = 35{\cdot}457$ und $Br = 79{\cdot}916$ zwei übereinstimmende Werte für Na berechnet nämlich

$$Na = 22{\cdot}997.$$

1915 erschien eine Arbeit von Richards und Hoover[2]) über die Atomgewichte von C und S. Eine bekannte Menge sehr sorgfältig gereinigtes Natriumkarbonat wurde mit reiner BrH genau neutralisiert. Aus der Lösung wurde mit der nötigen (in NO_3H gelösten) Menge reinen Silbers das $AgBr$ ausgefällt und gewogen. Andererseits wurden bekannte Mengen Na_2CO_3 durch reine SO_4H_2 in Na_2SO_4 gewichtanalytisch umgewandelt. Aus dem Verhältnisse $Na_2CO_3 : 2AgBr$ und $Na_2CO_3 : Na_2SO_4$, und den Werten $Ag = 107{\cdot}88$, $Br = 79{\cdot}916$ und $Na = 22{\cdot}995$ haben Richards und Hoover die Atomgewichte

$$C = 12{\cdot}005 \quad \text{und} \quad S = 32{\cdot}060$$

abgeleitet. Diese Werte, die seit 1916 in der internationalen Atomgewichtstabelle aufgenommen sind, haben sich, wie der eine von uns gezeigt hat[3]) als unrichtig erwiesen.

Aus den Resultaten von Richards und Hoover und unter Zugrundelegung der richtigen Werte für C, S und Br haben wir die entsprechenden Werte für Na berechnet, die in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Bei der Revision der Atomgewichte von Bor und von Fluor haben Smith und van Haagen[4]) eine Anzahl stöchiometrische Verhältnisse von NaF und von $Na_2B_4O_7$ bestimmt. Wir haben Natriumwerte aus den Verhältnissen $2NaF : Na_2SO_4$ und $NaF : NaCl$ mit

$$F = 19{\cdot}001, \quad Cl = 35{\cdot}457 \quad \text{und} \quad S = 32{\cdot}065$$

abgeleitet, die in der nachstehenden Tabelle zu finden sind.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 35 (1911).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 106 (1915).
[3]) E, Moles, Journ. Chim. Phys. **15**, 51 (1917).
[4]) Carnegie Inst. Public. Nr. 267 (1918).

Moderne Werte des Atomgewichtes des *Na*
(mit $Ag = 107{\cdot}88$, $N = 14{\cdot}008$, $Cl = 35{\cdot}457$, $Br = 79{\cdot}916$,
$S = 32{\cdot}065$ und $C = 12{\cdot}001$ von uns neu berechnet).

Autor	Verhältnis	Anzahl der Versuche	Atomgewicht
Richards und Wells (1905)	$NaCl : AgCl$	10	22·997
	$NaCl : Ag$	12	22·998
Goldbaum (1911)	$NaBr : AgBr$	2	22·998
	$NaCl : Cl$	11	22·997
	$NaBr : Br$	8	22·997
Richards und Hoover (1915)	$2\,AgBr : Na_2CO_3$	6	22·997
	$2\,Ag : Na_2CO_3$	6	22·998
	$Na_2CO_3 : Na_2SO_4$	6	23·012
Smith und van Haagen (1918)	$2\,NaF : Na_2SO_4$	2	23·001
	$NaF : NaCl$	1	23·002

Man sieht also, dass der wahrscheinlichste Wert des Atomgewichtes sehr nah an 23·00 kommt. Der Mittelwert aller dieser Bestimmungen ist $Na = 22{\cdot}999_7$ also rund 23·000; wird der letzte Wert von Richards und Hoóver, weil zu hoch, weggelassen, so bekommt man

$$Na = 22{\cdot}998$$

In seinem ausgezeichneten kritischen Berichte[1]) nimmt Brauner als wahrscheinlichsten Wert den von Richards und Wells gefundenen

$$Na = 22{\cdot}997$$

„mit einer kleinen Unsicherheit in der dritten Dezimale" an.

Von Clarke werden dagegen in seinen „Recalculations of Atomic Weights" (4. Aufl. 1920) alle möglichen Werte in Betracht gezogen und als Mittel

$$Na = 23{\cdot}003$$

berechnet, mit der Bemerkung, dass dies „vielleicht etwas zu hoch sei".

Andererseits haben die von Aston angestellten Versuche mit dem Massenspektrographen[2]) ergeben, dass das Natrium ein Reinelement sei mit der Masse 23·00 (auf $O = 16{\cdot}00$ bezogen).

Man darf danach schliessen, dass das Atomgewicht des Natriums gar nicht verschieden von 23·00 sein kann und dass der von Richards und Hoover[3]) als Basis zur Berechnung der neuen Werte für *C* und

[1]) Abeggs Handbuch, Bd. II, S. 195 (1908), Bd. IV, S. 2, 76 (1912).
[2]) Aston, Phil. Mag. **42**, 436 (1921).
[3]) Loc. cit.

S angenommene Wert, nämlich $Na = 22{\cdot}995$, unrichtig ist und damit die abgeleiteten Werte $C = 12{\cdot}005$ und $S = 32{\cdot}060$, die seit 1916 in der internationalen Atomgewichtstabelle aufgenommen sind, auch unrichtig sind, wie schon Moles bewiesen hat[1]).

Wir wollen noch bemerken, dass in den von der spanischen und der deutschen Atomgewichtskommission ganz unabhängig seit 1922 herausgegebenen Tabellen diesem Umstand Rechnung getragen ist und die richtigen Werte

$$C = 12{\cdot}00 \quad \text{und} \quad S = 32{,}07$$

angegeben sind. Wir hoffen, dass auch die neue 1921 gewählte Internationale Kommission in ihrer wahrscheinlich bald erscheinenden Tabelle der „Atommassen" die älteren richtigen Werte beibehalten wird.

Es schien uns aus allen diesen Umständen wünschenswert, eine neue Revision des Atomgewichtes des Natriums auszuführen und dabei ein vom Silber unabhängiges Atomgewichtsverhältnis zu wählen. Aus diesem Grunde wurde die Umwandlung von Natriumazid in Natriumnitrat

$$NaN_3 : NaNO_3$$

die eine direkte Beziehung zwischen Natrium : Stickstoff : Sauerstoff darstellt, vorgenommen.

Wir hatten zunächst auch vor, die Beziehung $N_3 : Na$ durch die thermische Zersetzung des Azides direkt zu bestimmen. Nach den Angaben von Tiede[2]) lassen sich sämtliche alkalischen Azide in die betreffenden Metalle und Stickstoff zersetzen. Die Versuche, die in diesem Sinne der eine von uns angestellt hat[3]), zeigten überzeugend, dass die Zersetzung nicht ganz quantitativ erfolgt und dass eine kleine Menge Stickstoff als Alkalinitrid, selbst bei hoher Temperatur, gebunden bleibt. So mussten wir auf dieses Verhältnis verzichten und die thermische Zersetzung des Azides nur als Quelle reinsten Stickstoffs zu Dichtebestimmungen benutzen[4]).

Reagenzien und Ausgangsmaterial.

Wasser.

Für alle Zwecke dieser Untersuchung wurde immer zweimal destilliertes Wasser verwendet. Der Destillationsapparat bestand aus

[1]) E. Moles, loc. cit.

[2]) Tiede und Domke, Ber. **46**, 4095 (1913).

[3]) E. Moles, Journ. Chim. Phys. **16**, 402 (1918).

[4]) E. Moles, Journ. Chim. Phys. **19**, 283 (1921); E. Moles und J. Clavera, daselbst (im Druck).

Jenaer Glass und der Kühler aus reinem Zinn. Gewöhnliches destilliertes Laboratoriumswasser wurde zunächst mit Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat und dann ein zweites Mal über alkalischem Permanganat destilliert. Aufgefangen wurde immer nur die Mittelfraktion, die, im Nephelometer geprüft, optisch leer war, auch nach Zusatz von Silbernitratlösung. Wir haben immer nur frisch destilliertes Wasser verwendet.

Salpetersäure.

Die reinsten käuflichen Säuren, die uns zur Verfügung standen, von Poulenc und Baker stammend, gaben bei Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung eine deutliche Trübung.

Die Versuche, diese konzentrierte Säure zu reinigen, durch Destillation über Bleinitrat bzw. Silbernitrat, waren erfolglos. Durchleiten von reiner trockener Luft, sowie fraktionierte Destillation im Vakuum halfen auch nicht weiter. Die auf diese Weise erhaltenen Destillate ergaben beim Zusatz einiger Tropfen Silbernitrat immer eine deutliche Trübung im Nephelometer. Wir konnten aber eine reine verdünnte Säure, die ganz optisch leer war, auf folgende Weise darstellen. Die konzentrierte Säure wurde zunächst mit reinem Wasser zu 1 : 2 verdünnt mit einigen ccm Silbernitratlösung versetzt, stark geschüttelt und dann 24 Stunden stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wurde von dem abgetrennten Niederschlag abgegossen und in einem Apparat aus Jenaer Glas destilliert. Als Siedeerleichterer kamen Glaskapillare zur Verwendung und die Retorte wurde elektrisch geheizt. Die auf diese Weise erhaltene Mittelfraktion war schon optisch leer; trotzdem wurde sie ein zweites Mal fraktioniert. Etwa 100 ccm dieser Säure liessen beim Verdampfen weniger als 0·01 mg Rückstand.

Salzsäure.

Reine käufliche Salzsäure wurde in reine konzentrierte Schwefelsäure eingetropft und das entwickelte Gas in reines Wasser eingeleitet. Die kaltgesättigte Lösung wurde mit reinem kristallisiertem Natriumbikarbonat neutralisiert und die Natriumchloridlösung durch Verdampfung zum Kristallisieren gebracht. Die Kristalle, mit der Pumpe abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen, wurden in möglichst wenig reinem Wasser gelöst und das Kochsalz durch Absättigung mit reiner Salzsäure wieder ausgefällt. Die Kristalle von reinstem Natriumchlorid wurden nach Absaugen und Waschen in möglichst wenig reinem Wasser nochmals gelöst und in einem Jenaer Apparat mit reinster

Schwefelsäure zersetzt. Die entwickelte Salzsäure wurde in reinstem Wasser aufgefangen und die Lösung zur Umwandlung in Nitrat verwendet.

Natriumazid.

Das käufliche Produkt von Kahlbaum wurde durch fraktionierte Kristallisation seiner wässrigen Lösung in der Kälte gereinigt. Dabei muss beachtet werden, dass das Azid in seinen wässrigen Lösungen beim Erhöhen der Temperatur sehr stark hydrolysiert wird, so dass es nötig ist, die Kristallisationen in der Kälte über konzentrierter Schwefelsäure vorzunehmen. Nach wenigen Umkristallisierungen wird das Produkt rein weiss und die kleinen Kristalle lösen sich farblos. Das gereinigte Produkt wurde etwa 50—60mal fraktioniert, die Kopffraktionen gesondert und über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Die anfängliche Zersetzungstemperatur dieses reinen Produktes war etwa 300°. Wir haben die Dichte des reinen Natriumazids bestimmt bei Verwendung von Toluol als Pyknometerflüssigkeit. Zwei Proben aus verschiedenen Kristallisationsserien ergaben bei 25° die Werte

$$D = 1{\cdot}481$$

und

$$D = 1{\cdot}483.$$

Gang der Versuche.

Umwandlung von NaN_3 in $NaNO_3$.

Der zur Umwandlung verwendete Apparat ist in der Fig. 1 klar zu sehen. Die trockene Substanz (etwa 0·2 bis 0·4 g) wurde in einen Platin- bzw. Quarztiegel (beide sind mit gleichem Erfolg gebraucht

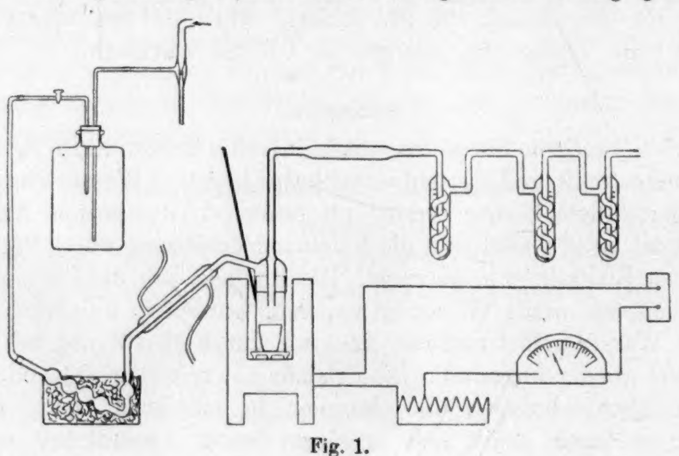


Fig. 1.

worden) gebracht, der in einem Wägeglas mit gut eingeschliffenem Deckel stand, und genau gewogen.

Dann wurde dem Azid etwa 5 bis 10 ccm Salpetersäure ($D = 1{\cdot}14$ bis $1{\cdot}39$) zugesetzt, der Deckel abgenommen und durch einen besonderen Deckel mit Ein- und Ableitungsrohr ersetzt. Das Wägeglas wurde in einem Heraeus-Platinwiderstandsofen unter gleichzeitiger Zuleitung von einem Strom trockener Luft elektrisch geheizt. Die Luft war mit Kalilauge und Schwefelsäure gewaschen und durch eine Röhre mit reinem kalzinierten Asbest filtriert, um alle festen und flüssigen Suspensionen zurückzuhalten.

Das Ableitungsrohr war mit einem Kühler versehen, mit einem in Eis gekühlten Kugelrohr verbunden und an eine Wasserpumpe angesetzt. Die Heizung wurde auf 160—180° während der ganzen Umsetzung gehalten. Der Luftstrom war so reguliert, dass etwa 60 Gasblasen pro Minute durchgingen.

Um die Umsetzung quantitativ zu machen, musste immer drei- bis viermal Säure zugesetzt werden, bis Gewichtskonstanz erreicht wurde. Das so erhaltene Natriumnitrat blieb grösstenteils in gut ausgebildeten Kristallen am Boden des Tiegels liegen und nur eine minimale Menge kroch auf die Wände.

Nach jedem Säurezusatz wurde unter Durchleiten trockener Luft so lange erhitzt, bis der Rückstand konstantes Gewicht zeigte. Wir wollen als Beispiel das Protokoll einer Umsetzung anführen:

	Rechts	Links
Tiegel leer, auf 180° erhitzt .	Tara = $T + 1{\cdot}04118$	$T + 1{\cdot}03866$ = Tara
Nochmals auf 180° erhitzt . .	„ = $T + 1{\cdot}04118$	$T + 1{\cdot}03865$ = „
Tiegel + NaN_3 trocken . . .	„ = $T + 0{\cdot}81114$	
„ auf 180° erhitzt . . .	„ = $T + 0{\cdot}81125$	$T + 0{\cdot}80878$ = „
„ zweimal erhitzt . . .	„ = $T + 0{\cdot}81127$	$T + 0{\cdot}80877$ = „
„ dreimal erhitzt . . .	„ = $T + 0{\cdot}81127$	$T + 0{\cdot}80876$ = „
Nach 1 Säurezusatz	„ = $T + 0{\cdot}73924$	
„ 2 „	„ = $T + 0{\cdot}74057$	$T + 0{\cdot}73802$ = „
„ 3 „	„ = $T + 0{\cdot}74054$	$T + 0{\cdot}73800$ = „
„ 4 „	„ = $T + 0{\cdot}74054$	$T + 0{\cdot}73801$ = „

Man sieht also, dass in jedem Fall die Gewichtskonstanz auf 0·01 mg erreicht wurde. Das so erreichte Gewicht stimmte immer mit dem im voraus für die theoretische Menge gebildeten Nitrats berechneten überein.

Umwandlung von $NaNO_3$ in $NaCl$.

Als Mass der Genauigkeit unseres Verfahrens und zum Vergleich für unsere Werte haben wir auch die Umsetzung von $NaNO_3$ (aus dem NaN_3 erhalten) in $NaCl$ ausgeführt.

Damit die Bedingungen vollständig vergleichbar wären, haben wir die Umsetzung auf nassem Wege und in demselben Apparat wie die des NaN_3, bei derselben Temperatur und bei gleichzeitigem Durchleiten von trockener Luft vorgenommen. Da ClH flüchtiger als NO_3H tis, so ist selbstverständlich die volle Umwandlung sehr langwierig. Wir haben etwa 30mal Salzsäure zusetzen müssen, bis die Gewichtskonstanz eintrat. Ausserdem war das $NaCl$ viel schwieriger zu trocknen, als das $NaNO_3$. Aus diesem Grunde haben wir auf die Wiederholung der Versuche verzichtet.

Wage und Gewichte.

Die Wägungen wurden auf einer Präzisionswage von Sartorius (Empfindlichkeit 0·01 mg) gemacht. Die Wage stand in einem Doppelkasten und ausserdem war der innere Kasten mit Aluminiumblech bedeckt, um den Temperaturausgleich im Inneren zu beschleunigen. Auf- und Zumachen, sowie Verschiebung des Reiters wurden von aussen bewirkt. Die Schwingungen haben wir mittels eines Fernrohrs abgelesen. Die Wage wurde während der ganzen Untersuchung für diese reserviert.

Wir benutzten einen Gewichtssatz aus platiniertem Messing von Scholl in Genf, extra justiert, den wir nach der Methode von Richards sorgfältig kalibriert hatten. Für die von uns gebrauchten Stücke (von 1 g nach unten) betrug die grösste Korrektur $0{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ g, d. h., sie lag ausser der Grenze, die wir erreichen konnten und wurde vernachlässigt.

Wir haben immer Doppelwägungen nach der Schwingungsmethode durch Substitution ausgeführt. Die Empfindlichkeit der Wage wurde bei jeder Wägung neu bestimmt. Wir haben immer Gegengewichte, die in Form, Material, Volumen vollkommen den zu wägenden Originalapparaten entsprachen, verwendet. Ihr Gewicht war um einige Zehntel Gramm grösser wie bei diesen, damit Gewichtstücke nur auf die Apparatseite kamen. Um die Ungleichheit beider Wagearme auszuschlissen, haben wir immer den Mittelwert der Wägungen auf der rechten und der linken Wageschale genommen. Zur Reduktion auf das Vakuum dienten die folgenden Korrekturen:

	Spez. Gew.	Vakuumkorrektur für 1 g
Messinggewichte .	8·4	
NaN_3	1·48	$+0{\cdot}63\cdot10^{-3}$
$NaNO_3$. . . .	2·26	$+0{\cdot}36\cdot10^{-3}$
$NaCl$	2·17	$+0{\cdot}38\cdot10^{-3}$

Diese Korrekturen gelten unter der Annahme, dass 1 ccm Luft bei den mittleren Bedingungen in Madrid (705 mm Druck) und bei 18° 0·00113 g wiegt. Nach der Untersuchung von Moles und Payá[1]) betragen die extremen Schwankungen der Dichte in Madrid 0·0008 g pro Liter. Das bringt eine Änderung von $0{\cdot}08\cdot10^{-5}$ im Gewicht eines ccm mit sich, ist also ganz zu vernachlässigen. Wir haben auch den mittleren Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Laboratorium auf gravimetrischem Wege bestimmt und zu 0·0075 g pro Liter bei der gewöhnlichen Temperatur gefunden. Danach wäre eine Änderung von $-0{\cdot}5\cdot10^{-5}$ im ccm zu berechnen, da aber der Kohlendioxydgehalt eine Änderung im entgegengesetzten Sinne bewirkt, so darf man wohl den Wert 0·00113 als richtig annehmen.

Berechnung der Resultate.

Das Atomgewicht des Natriums wurde nach der Formel

$$Na = \frac{N + O_3 - R\cdot N_3}{R-1}$$

berechnet, wobei R das Verhältnis der Gewichte von $NaNO_3 : NaN_3$ bei jeder Umsetzung, N und O die Atomgewichte vom Stickstoff bzw. Sauerstoff darstellen. Als Beleg wollen wir die Berechnung bei dem Versuche X angeben:

	Tiegel leer	Tiegel + NaN_3	Tiegel + $NaNO_3$
Rechts. . .	+ 1·04118	+ 0·81127	+ 0·74054
Links . . .	+ 1·03865	+ 0·80876	+ 0·73801

danach:

	NaN_3	$NaNO_3$
Rechts	0·22991	0·30064
Links	0·22989	0·30064
Mittel.	0·22990	0·30064
Vakuumkorrektion	0·00014	0·00010
Mittel korr . . .	0·23004	0·30074

[1]) Ann. Soc. esp. Fisica et Quimica **20**, 34 (1922); Compt. rend. **173** (1921).

$$\text{Verhältniss } \frac{0.30074}{0.23004} = 1.30734$$

und

$$Na = \frac{14.008 + 48 - 42.024 \cdot 1.30734}{1.30734 - 1} = \mathbf{22.999}.$$

Resultate.

Wir geben in nachstehender Tabelle die Resultate an. Die drei ersten Versuche betrachten wir als vorläufig und werden sie nicht in die Berechnung des definitiven Mittels einbeziehen. Dann sind 8 definitive Bestimmungen angegeben, sowie die einzige Umsetzung von $NaNO_3$ in $NaCl$, die unter Annahme von $Cl = 35.457$ (wahrscheinlichster Wert auf gewichtsanalytischem Wege) berechnet worden ist.

Versuch	NaN_3 korr.	$NaNO_3$ korr.	R	Atomgewicht
I	0.31576	0.41281	1.30735	22.996
II	0.20814	0.27211	1.30734	22.999
III	0.47658	0.62307	1.30738	22.990
V	0.20767_5	0.27150	1.30733	23.001
VI	0.29891	0.39077	1.30731	23.005
IX	0.30490	0.39862	1.30738	22.990
X	0.23004	0.30074	1.30734	22.999
XI	0.20916	0.27344	1.30732	23.003
XII	0.21966	0.28717	1.30734	22.999
XIII	0.18391	0.24043	1.30732	23.003
XIV	0.24672	0.32255_5	1.30737	22.992
			Mittel:	22.998
			Mittel aus (11):	22.997

Umsetzung $NaNO_3 : NaCl$:

$NaNO_3$ korr.	$NaCl$ korr.	R	Atomgewicht
0.28717	0.19747	1.45422	22.998

Diskussion der Resultate.

Man könnte zunächst gegen unsere Resultate einwenden, dass wir die übliche Praxis der modernen Versuche nicht befolgt haben, die Substanzen zu schmelzen, um volle Sicherheit zu haben, dass alles Wasser vertrieben worden ist. Dies war in unserem Falle nicht möglich, da das Natriumazid nicht schmelzbar ist; ausserdem haben wir es für genauer gehalten alle Stoffe unter genau gleichen Bedingungen zu behandeln, damit sie völlig vergleichbar wären.

Dass die Substanzen völlig trocken zur Wägung kamen, zeigt einerseits die in den Resultaten erreichte Konkordanz. Wenn die Resultate graphisch nach zunehmenden Substanzmengen aufgetragen werden, so ist kein bestimmter Gang in den Atomgewichtswerten (Hinrichssche Anomalie) zu bemerken. Die Fehler sind ganz unregelmässig beiderseits des Mittelwertes verteilt, so dass ein systematischer Fehler ausgeschlossen scheint.

Wenn wir ferner für irgendeine Bestimmung, z. B. die erste, von einem Wassergehalt 0·05 mg in dem Azid annehmen, so würde das Verhältnis 1·30735 in 1·30714 übergehen, was ganz ausgeschlossen ist.

Wir haben uns von der Wirksamkeit unseres Trockenverfahrens durch einen besonderen Versuch überzeugt, indem eine gewogene Menge wasserfreies Calciumchlorid im Tiegel des Apparates auf 180° unter Durchleiten trockener Luft bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde. Dies verlangte ungefähr dieselbe Zeit wie unsere Versuche und es hat sich ergeben, dass 0·6598 g $CaCl_2$ etwa 0·0434 g Wasser verloren, d. h. etwas $^1/_2$ Mol. Die Dampfspannung des trockenen Salzes wird also etwa gleich der der zur Trocknung verwendeten Schwefelsäure.

Die maximale Abweichung der einzelnen Bestimmung beträgt $6·5 \cdot 10^{-4}$. Der mittlere Fehler des einzelnen Resultates ist $2·3 \cdot 10^{-4}$ und der des Mittelwertes $0·8 \cdot 10^{-4}$. Die Unsicherheit wäre somit

$$22·998 \pm 0·0019.$$

Der Reinheitsgrad unserer Präparate wurde auch spektroskopisch geprüft. Es wurde das Bogenspektrum vom $NaCl$ im ultravioletten Gebiet zwischen 3100 und 2200 im Quarzspektrographen (Hilger) des Laboratoriums aufgenommen und mit den Spektren von Kohle (Elektroden) und Eisen verglichen. Ausser den zur Elektrode gehörigen Linien waren nur zwei mit den Wellenlängen

$$\lambda\, 2853 \quad \text{und} \quad \lambda\, 2680·5$$

wahrzunehmen, die sich mit den Linien 2852·91 und 2680·45 in den Tabellen von Kayser[1]) gut decken. Das Natriumsalz war also ganz rein.

Es bleibt nur übrig die Unsicherheit in dem Wert des zum Vergleich angenommenen Atomgewichts des Stickstoffes

$$N = 14·008.$$

Dieser Wert, aus den besten chemischen und physico-chemischen Bestimmungen abgeleitet, ist nur mit einer kleinen Unsicherheit in der

[1]) Handbuch der Spektroskopie, Bd. VI.

dritten Dezimale behaftet. Unsere Untersuchung zeigt aber, dass diese Unsicherheit ganz klein sein muss, da, wenn wir mit den verschiedenen Werten zwischen $N = 14{\cdot}005$ und $14{\cdot}010$, die als möglich betrachtet werden, das Atomgewicht des Natriums nach obiger Formel berechnen, folgende Zahlen resultieren:

Mit $N =$		folgt $Na =$
14·005		23·026
14·006		23·017
14·007		23·008
14·008		22·998
14·009		22·988
14·010		22·978.

Nach dieser Tabelle ist ganz klar, dass das wahre Atomgewicht von N zwischen 14·007 und 14·008, aber ganz nah an diesem liegen muss. Die Werte 14·006 und 14·009 sind ganz ausgeschlossen, da für Natrium die Atomgewichte 23·017 und 22·988 völlig unwahrscheinlich sind.

Wir wollen noch hinzufügen, dass unsere Messungen der Dichte des reinen Stickstoffes (aus Natriumazid erhalten), sowie die kritische Betrachtung sämtlicher früheren Messungen derselben Konstante uns bei Verwendung der genauesten Werte für das Litergewicht von Sauerstoff[1]) unter Beachtung der Abweichung vom Avogadroschen Gesetz nach Batuecas und Guye (für O_2) und nach Maverick (für N_2) für das Atomgewicht des Stickstoffes zu dem Wert

$$N = 14{\cdot}008$$

geführt hat, in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen[2]).

Auf die einzige Umsetzung $NaNO_3 : NaCl$ legen wir kein besonderes Gewicht und es dürfte wohl ein Zufall sein, dass das Atomgewicht so gut übereinstimmt. Wir haben schon früher ausdrücklich betont, dass diese Umwandlung nur als Kontrolle dienen sollte.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Verhältnisses $NaNO_3 : NaN_3$ führt für das Atomgewicht des Natriums als Mittel von acht definitiven Versuchen zu dem Wert

$$Na = 22{\cdot}998 \pm 0{\cdot}002$$

wenn $N = 14{\cdot}008$ angenommen wird. Dieser Wert ist mit dem von Richards und Wells auf ganz anderem Weg erhaltenen und mit den

[1]) Siehe E. Moles, Journ. Chim. Phys. **19**, 100 (1921).

[2]) Moles und Clavera, loc. cit.

Mittel aller modernen Bestimmungen des Atomgewichtes des Natriums identisch.

Das Verhältnis $NaNO_3 : NaN_3$ bietet eine Bestätigung des für N angenommenen Wertes, nämlich

$$N = 14.008.$$

Es hat sich nochmals bestätigt, dass die von Richards und Hoover abgeleiteten Werte für C und S, die seit 1916 in die Internationale Tabelle aufgenommen sind, und die auf Annahme von $Na = 22.995$ beruhen, irrtümlich sind. Die bis 1916 angenommenen Werte, nämlich

$$C = 12.000$$

und

$$S = 32.070$$

aus verschiedenen chemischen und physico-chemischen übereinstimmenden Bestimmungen sind also vorzuziehen.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones fisicas.

Über die Bildung des Ozons bei niedrigen Drucken und tiefen Temperaturen.

Von

A. Eucken.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 23.)

1. E. Goldstein[1]) machte auf die Tatsache aufmerksam, dass man in einem durch flüssige Luft gekühlten Entladungsrohr Sauerstoff auch bei niedrigen Drucken sehr rasch und nahezu vollständig in Ozon überführen kann, während man bei gewöhnlicher Temperatur unter sonst gleichen Verhältnissen nur minimale Ozonmengen erhält. Die nächstliegende Deutung dieses Befundes[2]) besteht darin, dass sich in den Entladungsröhren, je nach den Versuchsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen der O_2- und O_3-Konzentration herstellt, welches zwar bei sämtlichen Temperaturen durchaus auf der Seite des O_2 liegt, dass aber trotzdem bei tiefer Temperatur merkliche Mengen von O_3 gebildet werden können, weil das gasförmige O_3 durch Kondensation dauernd aus dem Reaktionsraum entfernt wird. Zweifellos wird der geschilderte Effekt unter den bisher in der Regel angewandten Bedingungen durch diese Annahme teilweise richtig erklärt, da sich, namentlich bei stärkeren Entladungen, tatsächlich ein Gleichgewicht zwischen dem O_2 und dem gebildeten O_3 einstellt. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist indessen eine zweite, die Ozonbildung bei tiefer Temperatur begünstigende bzw. bei hoher Temperatur behindernde Ursache wirksam. Wenn man nämlich durch geeignete Wahl der Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3042 (1903).

[2]) Vgl. z. B. Ph. Lenard und Ramsauer, Heidelberger Akademieber. **1910**, 31. Abh., S. 4.

suchsbedingungen (rasches Durchströmen des O_2 durch das Entladungsrohr, schwache Entladungen) die Einstellung eines Gleichgewichtes verhindert, zeigt sich, dass die Bildungsgeschwindigkeit des O_3 unter sonst konstanten Bedingungen mit sinkender Temperatur stark zunimmt.

Dieses durch Vorversuche erhaltene Ergebnis erschien im Hinblick auf einige hierdurch bedingte molekulartheoretische Schlüsse bemerkenswert genug, um weiter verfolgt, insbesondere durch eine Anzahl photochemischer Versuche ergänzt zu werden. Während nämlich die Ozonbildung in Entladungsröhren höchstwahrscheinlich auf mehrere gleichzeitig wirksame Grunderscheinungen (Elektronenstoss, Aufnahme von Strahlungsenergie) zurückzuführen und daher wahrscheinlich komplizierterer Natur ist, ist die photochemische Bildungsgeschwindigkeit nach unseren heutigen Vorstellungen durch einen einheitlichen, verhältnismässig einfachen Elementarvorgang bedingt.

2. Die Versuche wurden im allgemeinen in der Weise angestellt, dass der Sauerstoff[1]) durch den Reaktionsraum (Entladungsrohr, photochemische Zelle) zwischen zwei etwa 100 ccm fassenden Glaskugeln mittels Quecksilber unter einem bestimmten Druck eine Anzahl Male hin und her gepresst wurde. Das gebildete Ozon wurde zunächst in zwei zwischen dem Reaktionsraum und den Glaskugeln befindlichen, durch flüssige Luft gekühlten Vorlagen abgefangen und dann nach Beendigung des eigentlichen Versuches mittels Wasserstoffes von Atmosphärendruck unter langsamer Erwärmung der Vorlage vorsichtig in eine Jodkaliumlösung geleitet. Das freigemachte Jod wurde mittels einer schwachen ($^1/_{100}$ bis $^1/_{250}$ norm.) Thiosulfatlösung titriert. Um eine Berührung des O_3 mit Hahnfett zu vermeiden, liefen die in die *KJ*-Lösung eintauchenden Rohrenden in ausgezogene Spitzen aus, die zum Öffnen abgebrochen wurden und leicht wieder zuzuschmelzen waren. Für die Anwendbarkeit des geschilderten Verfahrens ist selbstverständlich ausschlaggebend, dass der Dampfdruck des O_3 bei der Temperatur der flüssigen Luft hinreichend klein ist. Da aus den vorliegenden Literaturangaben[2]) nur ein oberer Grenzwert zu entnehmen

[1]) Es gelangte sowohl chemisch reiner Sauerstoff (aus Kaliumpermanganat hergestellt) als auch bei einigen photochemischen Versuchen Bombensauerstoff zur Anwendung; die erzielten Ergebnisse waren innerhalb der Versuchsfehler gleich, falls der Bombensauerstoff scharf getrocknet wurde.

[2]) Sowohl Goldstein (loc. cit.) als auch Riesenfeld und Schwab (Zeitschr. f. Physik **11**, 16 (1922) geben an, dass der Dampfdruck des O_3 bei der Temperatur der flüssigen Luft kleiner als 0·1 mm sei.

ist, war zunächst eine Bestimmung dieser Grösse erforderlich. Um bei konstanter Temperatur arbeiten zu können, erfolgte die Messung bei der Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Sauerstoffs (90·1° abs.). Durch ein mit flüssigem O_3 beschicktes Gefäss[1]) wurde in langsamem Strom H_2 eingeleitet und festgestellt, welche O_3-Menge durch diesen mitgeführt wurde. Die O_3-Konzentration erwies sich innerhalb eines ausreichenden Intervalls (16 bis 45 ccm pro Minute) von der Strömungsgeschwindigkeit als unabhängig; für den Dampfdruck ergab sich der Wert 0·025 mm *Hg*. Die Umrechnung desselben auf die Temperatur der flüssigen Luft (etwa 83° abs.) liefert unter Verwendung des von Riesenfeld und Schwab bei 161° ermittelten Siedepunktes (unter 760 mm *Hg*) etwa 0·003 mm. Mittels dieses Wertes konnte die ungefähre Grösse der Korrektion ermittelt werden, die an den Versuchsergebnissen wegen unvollständiger Kondensation des O_3 anzubringen war. Hierbei entstand allerdings eine gewisse Unsicherheit einerseits dadurch, dass sich mit dem O_3 stets etwas O_2 kondensierte (der Dampfdruck des O_3 wird hierdurch herabgesetzt), andererseits dadurch, dass sich, wenigstens bei den Versuchen mit rascher Strömungsgeschwindigkeit, möglicherweise nicht alles O_3 entsprechend seinem Sättigungsdruck niederschlug. Daher wurden schliesslich nur diejenigen Versuche verwendet, bei denen die Korrektion den Betrag von 25% nicht überschritt (in der Regel war sie so klein, dass sie neben den sonstigen Versuchsfehlern zu vernachlässigen war).

Bei den bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführten Versuchen kondensierte sich das O_3 im Reaktionsraum und wurde nach Beendigung des Versuches unter Erwärmung von hier direkt in die *KJ*-Lösung eingeleitet; bei den unter einem Druck von mehr als 20 cm *Hg* angestellten photochemischen Versuchen strömte das O_2 kontinuierlich aus einem Vorratsgefäss durch den Reaktionsraum und von hier aus unmittelbar durch die *KJ*-Lösung hindurch.

3. Zu den elektrischen Entladungsversuchen wurde ein etwa 20 cm langes Glasrohr von 7 mm lichter Weite benutzt, in dessen Enden Aluminiumelektroden eingeführt waren. Der Gaseintritt und -austritt erfolgte 8 cm von den Enden entfernt, so dass das Gas nur den mittleren Teil des Rohres durchströmte. Es genügte, das Rohr bis etwas oberhalb der oberen Eintrittsstelle in die Flüssigkeitsbäder einzutauchen; die obere Elektrode befand sich daher stets auf Zimmertemperatur. In Ermangelung einer Gleichstromquelle von ausreichender

[1]) Das ursprünglich mit dem O_3 niedergeschlagene O_2 wurde durch längeres Durchleiten von H_2 nach Möglichkeit entfernt.

Spannung wurden die Entladungsröhren mit Wechselstrom betrieben, um eine von der Strömungsgeschwindigkeit einigermassen unabhängige O_3-Menge zu erhalten, durfte nur ein relativ kleines Induktorium verwandt werden, welches mit etwa 4 Volt betrieben wurde.

Eine Anzahl von Ergebnissen, die unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen und O_2-Konzentrationen mittels elektrischer Entladungen erhalten wurden, sind auf Fig. 1 dargestellt (⊕ Beobachtungen bei der Temperatur der flüssigen Luft, ○ bei der Temperatur eines Alkohol-Kohlensäuregemisches, × bei Zimmertemperatur), in der die Abszissen die O_2-Konzentration (Millimol pro Liter), die Ordinaten die relative Ausbeute an O_3 bedeuten. Die Veränderlichkeit der Ausbeute ist bei den verschiedenen Temperaturen durchaus verschiedenartig: Während sie bei der Temperatur der flüssigen Luft mit sinkender O_2-Konzentration stark zunimmt (die Punkte einiger bei Konzentrationen von 0·2 und 0·4 angestellten Beobachtungen fallen bereits weit ausserhalb der Figur), durchläuft sie bei — 80° ein Maximum; bei Zimmertemperatur ist sie bei höheren Konzentrationen (2 bis 3 cm Druck) annähernd konstant. Da die Entladungsbedingungen in dem untersuchten Konzentrationsintervall mit sinkender Konzentration erheblich besser werden, liegt es nahe, die bei flüssiger Lufttemperatur erhaltenen O_3-Ausbeuten als die normalen anzusehen und den Verlauf der beiden übrigen Temperaturen durch einen Defekt, durch eine Behinderung der O_3-Bildung zu erklären.

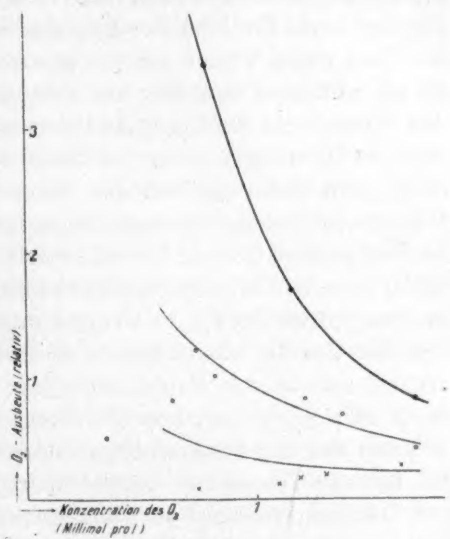


Fig. 1.

4. Zu den Bestrahlungsversuchen diente als Lichtquelle ein zwischen Aluminiumelektroden überspringender Funke von etwa 1 cm Länge. Derselbe wurde erzeugt durch ein grosses Induktorium unter Parallelschaltung einer Batterie von sechs grossen Leydener Flaschen von einer Kapazität von insgesamt 3650 cm. Die beste Wirkung liess sich erzielen, wenn das Induktorium direkt von einer 50-periodischen

Wechselstrommaschine zu 150 Volt Spannung angetrieben wurde; bei einer Primärstromstärke von etwa 3 Amp. liessen sich dann im Sekundärstromkreis (infolge des Auftretens schneller Schwingungen) Stromstärken von 18 bis 20 Amp. (gemessen an einem Hitzdrahtinstrument) erzielen. Die Funkenstrecke befand sich in einem 2·5 cm weiten, 12 cm langen, unten mittels einer Kugelkalotte verschlossenen Quarzglasrohr von etwa $^3/_4$ mm Wandstärke. Die Entfernung der Funkenstrecke vom unteren Ende des Quarzgefässes betrug etwa 1·2 cm. Da sich beim Betriebe der Funkenstrecke leicht Beschläge aus Al_2O_3 und (bei tiefen Temperaturen) aus kondensiertem N_2O_4 bildeten, die für die wirksame Strahlung nur schlecht durchlässig waren, wurde um den Funken ein kräftiger Gasstrom herumgeleitet, der die Kugelkalotte frei von Beschlägen hielt. Bei der Mehrzahl der Versuche wurde sorgfältig getrocknete Luft um den Funken (durch Ansaugen mittels einer Wasserstrahlpumpe) herumgeblasen, bei einigen Versuchen wurde Stickstoff verwendet, der den Vorteil besitzt, für das wirksame Wellenlängengebiet eine die Luft erheblich übertreffende Durchlässigkeit zu besitzen, in dem jedoch der Funke weniger ruhig brannte als in Luft. Namentlich bei den bei der Temperatur der flüssigen Luft angestellten Versuchen musste der Funke unbedingt in Stickstoff brennen, da sich sonst infolge der starken Zunahme der Dichte und damit der Absorption des den Funken umgebenden Gases keine mit den Versuchen bei höherer Temperatur vergleichbaren Ergebnisse erzielen liessen.

Das Quarzrohr mit der Funkenstrecke passte in ein etwas grösseres, sonst gleich geformtes Glasgefäss hinein, in das es bis auf einen Abstand von etwa 1 cm hineingeschoben wurde; links und rechts unten befanden sich in letzterem die Eintritts- und Austrittsstellen für das zu bestrahlende Gas. Die Reaktion fand daher in einem aus zwei Kugelkalotten begrenzten (im Querschnitt annähernd sichelförmigen) Raum von etwa 10 ccm Inhalt statt.

Um den unvermeidlichen Schwankungen der Funkenintensität Rechnung zu tragen, wurden sämtliche Versuche auf einen „Normalversuch" bezogen. Als solcher diente eine Bestrahlung von 20 Sekunden Dauer bei einem Sauerstoffdruck von 12 cm *Hg* und bei Zimmertemperatur; durchschnittlich betrug die Ausbeute eines Normalversuches etwa $^1/_{1000}$ Millimol O_3. Derartige Normalversuche wurden mindestens zu Beginn und am Ende jeder Versuchsreihe, häufig auch zwischendurch, angestellt. Die bei niedrigen Drucken ausgeführten Versuche erforderten, um genügend O_3 zu erhalten, selbstverständlich eine grössere Bestrahlungsdauer als der Normalversuch. Die Wirkung

kürzerer, unregelmässiger Schwankungen des Funkens konnte allerdings durch diesen Vergleich mit den Normalversuchen nicht beseitigt werden, so dass die Ergebnisse der Einzelversuche mit einer Unsicherheit von schätzungsweise 10% behaftet bleiben. Da indessen die beobachteten Effekte von einer anderen Grössenordnung sind, begnügte ich mich mit dieser Genauigkeit, zumal deren Steigerung mittels der zur Verfügung stehenden Hilfsmittel Schwierigkeiten verursacht hätte. Verhältnismässig schlecht reproduzierbar erwiesen sich anfangs besonders die unter Atmosphärendruck angestellten Versuche, da nach einer Angabe *Lenards* und *Ramsauers*[1]) ein Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Ozonausbeute nicht beeinträchtigen soll und daher eine Trocknung unterblieben war. Es zeigte sich indessen, dass nicht nur durch scharfes Trocknen des zu bestrahlenden Sauerstoffes, sondern auch durch eine Trocknung des den Funken unmittelbar umgebenden Gases eine sehr wesentliche Steigerung der O_3-Ausbeute erzielt wird. Der Einfluss der Trocknung des Gases, in welchem der Funken brennt, zeigt übrigens, dass die Wirkung der Feuchtigkeit in diesem Falle offenbar nicht sekundärer (chemischer) Natur ist, sondern dass der Wasserdampf die bei diesen Versuchen am kräftigsten wirksame Wellenlänge stark absorbieren muss.

Die Ergebnisse der verwertbaren Versuche sind auf Fig. 2 zusammenfassend dargestellt. Wiederum zeigt die Ozonausbeute der Versuche bei höherer Temperatur gegenüber der bei der Temperatur der flüssigen Luft erhaltenen Ausbeute einen auffallenden Defekt. Der Unterschied ist bei Atmosphärendruck gering (er fällt hier ins Bereich der Versuchsfehler), bei geringen Drucken wird er indessen beträchtlich.

Es liegt nun nahe anzunehmen, dass die bei der *Temperatur der flüssigen Luft erhaltene Kurve nahezu die Maximalwerte der Ausbeute* anzeigt, bei denen keinerlei Verluste eingetreten sind, sondern sämtliche Sauerstoffmolekeln, die an der Absorption beteiligt waren (d. h. ein Lichtquantum absorbiert haben), in Ozon verwandelt sind. Unter dieser Voraussetzung kann diese Kurve als ein unmittelbares (relatives) Mass für die insgesamt von dem Sauerstoff aufgenommene Strahlungsmenge J angesehen werden. Ihr Verlauf ist dann offenbar durch die bekannte Gleichung

$$J = J_0 (1 - 10^{-\varepsilon c d})$$

bestimmt, in der ε den sogenannten molekularen Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration in Mol pro Liter, d die Dicke der durchstrahlten

[1]) Loc. cit., **1911**, 16. Abh., S. 24.

Schicht in Zentimeter darstellt. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass möglicherweise mehrere Wellenlängen mit verschiedenen ε-Werten gleichzeitig wirksam waren. Man erkennt nun leicht, dass offenbar die Hauptwirkung von einer Welle mit einem relativ hohen Extinktionskoeffizienten herrührt (auf Fig. 2 ist die dem Werte $\varepsilon = 100$ entsprechende Kurve punktiert eingezeichnet), doch bleibt dann bei

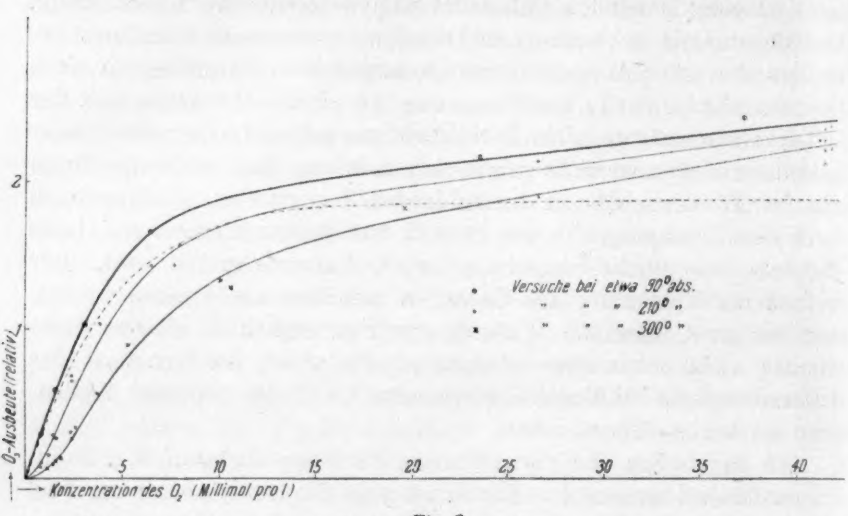


Fig. 2.

der beobachteten Kurve noch ein schwacher linearer Anstieg übrig, der offenbar von Wellen mit sehr viel kleineren Extinktionskoeffizienten herrührt.

Von dem vom Aluminiumfunken ausgestrahlten Licht kommen für die ozonisierende Wirkung in Frage die stark hervortretenden Liniengruppen 1854 bis 1862 Å (nahe zusammenfallende Triplets und Dublets des ersten und zweiten Funkenspektrums) und 1719 bis 1725 Å (Triplet des ersten Funkenspektrums)[1]. Da der Extinktionskoeffizient des Sauerstoffs für die Wellenlänge 1860 Å nur 0·2 beträgt[2]), rührt die Hauptwirkung im vorliegenden Falle zweifellos von der Liniengruppe 1719 bis 1725 Å her. Während in der Regel die Wellenlänge 1800 Å als untere Durchlässigkeitsgrenze des Quarzglases gilt, hat somit das verwendete (relativ dünnwandige) Quarzgefäss auch

[1]) Vgl. F. Paschen, Ann. d. Physik **71**, 142, 537 (1923).

[2]) Landolt-Börnsteins Tabellen, 5. Aufl., S. 894.

noch für kürzere Wellenlängen eine merkliche Durchlässigkeit besessen.

5. Erwähnt sei noch eine sowohl bei Zimmertemperatur als auch (in etwas stärkerem Masse) bei — 80° namentlich bei den Entladungsversuchen bemerkbare Nebenerscheinung, die zwar die Menge der insgesamt zu erhaltenden O_3-Ausbeute nicht beeinflusst, aber in anderer Hinsicht beachtenswert ist: Pumpt man das Gas hin und her, lässt aber nur Entladungen durch das Rohr gehen, wenn das Gas in der einen Richtung, etwa nach rechts, strömt, so findet man nicht nur in der rechten, sondern auch in der linken Vorlage Ozon; das Mengenverhältnis beider Ozonmengen ist nicht viel kleiner als 1, wenn die Entladung während der gesamten Strömung nach rechts aufrecht erhalten bleibt; selbst wenn letzteres nur während der ersten Hälfte der nach rechts gerichteten Strömung geschieht, sammeln sich bei der Rückströmung noch merkliche O_3-Mengen in der linken Vorlage. Um festzustellen, ob es sich hierbei etwa um möglicherweise in dem Austrittsrohr adsorbiertes O_3 handelt, wurde die Entladungsröhre mit einem weiteren Eintrittsrohr versehen, so dass man nunmehr für die Rückströmung ein Rohr verwenden konnte, das bei der Hinströmung nicht benutzt wurde, also sicher frei von O_3 war. Die Erscheinung blieb trotzdem unverändert bestehen. Hieraus folgt, daß das links gesammelte O_3 aus dem Entladungsrohr selbst stammen muß. Wenn aber das fertig gebildete O_3 nicht in dem Austrittsrohr adsorbiert wird, so kann auch im Entladungsrohr schwerlich eine merkliche Adsorption desselben stattfinden; es muss daher ein Teil des O_3 in Gestalt einer intermediären Zwischenverbindung im Entladungsrohr festgehalten werden[1]).

Bei den Bestrahlungsversuchen wurde die gleiche Erscheinung beobachtet, doch trat sie bei diesen weniger scharf hervor, weil hier der Reaktionsraum grösser war und daher erst von einer gewissen Menge nicht bestrahlten Gases durchströmt werden musste, um allein schon das gebildete gasförmige Ozon zu entfernen. Indessen liefert auch hier das Reaktionsgefäss nach der Bestrahlung noch viel längere

[1]) Die Beobachtungen über die Ozonbildung durch stille elektrische Entladungen in Siemensschen Ozonröhren, die H. Becker und E. Rossenbeck [Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern II. 456 (1922)] anstellten, lassen sich in der gleichen Weise deuten. Wie diese Versuche zeigen, übt die Beschaffenheit und Vorgeschichte des Glases einen erheblichen Einfluss auf die Adsorption des fraglichen Zwischenproduktes aus, was in Anbetracht der komplizierten physikalisch-chemischen Beschaffenheit einer (im allgemeinen mit einer Wasserhaut bzw. gesättigten Alkalilösung) überzogenen Glasoberfläche wohl nicht verwunderlich ist.

Zeit hindurch Ozon, als zum Entfernen sämtlicher Gase erforderlich ist, so dass die Bildung der erwähnten zunächst festgehaltenen intermediären Verbindung auch für die Bestrahlungsversuche als gesichert gelten darf.

Um für die Aufklärung der Natur dieser Verbindung Beiträge zu erhalten, wurden noch einige Versuche dargestellt, bei denen das Rohr unmittelbar nach Abstellen der Entladungen nicht mit O_2, sondern mit H_2 oder N_2 ausgespült wurde. Es ergab sich, dass die Menge des eine Zeitlang in Gestalt einer intermediären Verbindung festgehaltenen Ozons von der Natur des zum Ausspülen benutzten Gases praktisch unabhängig war. Hieraus ergibt sich, dass die fragliche intermediäre Verbindung zur definitiven Bildung des Ozons keines Sauerstoffes mehr bedarf.

6. Die Bildung endothermer Molekeln, sei es durch Elektronenstoss, sei es durch Bestrahlung, kommt nach einer zuerst von Stern und Volmer[1]) ausgesprochenen, gegenwärtig wohl allgemein anerkannten Auffassung dadurch zustande, dass sich aus den ursprünglich vorhandenen normalen Molekeln primär eine energiereichere Modifikation, „angeregte" Molekeln, bilden, und dass letztere sekundär dann weiter reagieren. Nun verbleiben aber die Molekeln nur eine gewisse Zeitdauer hindurch in diesem angeregten Zustande; man spricht, wie bei den radioaktiv zerfallenden Atomen, von einer „mittleren Verweilzeit" oder „Lebensdauer" τ des angeregten Zustandes. Erhält nun die Molekel während ihres Verweilens im angeregten Zustand durch einen Zusammenstoss mit einer anderen Molekel keine Gelegenheit zu einer Reaktion, so wird die aufgenommene Energie in Gestalt von Fluoreszenzstrahlung wieder abgegeben. Je geringer der Gasdruck ist, desto seltener finden Zusammenstösse statt, desto grösser muss daher die Intensität der Fluoreszenzstrahlung, desto geringer der sekundäre chemische Umsatz sein.

In der Tat gelang es G. Cario[2]) zu zeigen, dass die von Wood beobachtete Schwächung der Fluoreszenzstrahlung des Quecksilberdampfes durch Zusatz von Luft sich auch in quantitativer Hinsicht durch obige Auffassung erklären lässt. Die Messung der Bildungsgeschwindigkeit des Ozons bei niedrigem Druck bildet ein Gegenstück zu dieser Untersuchung. Denn der bei höherer Temperatur mit sinkendem Druck zunehmende Defekt der Ozonausbeute lässt sich zwei-

[1]) Physik. Zeitschr. **20**, 183 (1919); Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 725 (1920).
[2]) Zeitschr. f. Physik **10**, 185 (1922).

fellos am einfachsten dadurch erklären[2]), dass bei hohem Druck, wenn die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen Δz klein gegenüber τ ist, die Mehrzahl der angeregten O_2-Molekeln sekundär gelegentlich eines Zusammenstosses mit normalen O_2-Molekeln Ozon liefern, dass aber bei geringem Druck, wenn τ kleiner ist als Δz, ein grosser Teil derselben unter Fluoreszenzstrahlung sich in den normalen Zustand zurück verwandelt und für die Ozonbildung daher verloren geht. Auffallend und unerwartet ist indessen der Befund, dass der beobachtete Effekt stark von der Temperatur abhängig ist; es ergibt sich nämlich unmittelbar aus den Kurven, dass die mittlere Lebensdauer τ der angeregten O_2-Molekeln mit sinkender Temperatur stark zunehmen muss. Bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigt die Konzentrations-Ausbeutekurve bereits einen normalen Verlauf, d. h. die für die übrigen Kurven charakteristische gegen die Abszissenachse konvexe Krümmung bei kleinen Konzentrationen ist völlig verschwunden, so dass τ hier offenbar auch bei sehr geringen Drucken noch gross gegenüber Δz ist.

Betrachtet man, wie es bereits oben geschah, die bei der Temperatur der flüssigen Luft erhaltene (auf Fig. 2 stark ausgezogene) Kurve für sämtliche Temperaturen als ein Mass für die durchschnittliche Zahl N_a der in der Zeiteinheit ein Lichtquantum absorbierenden und daher in den angeregten Zustand versetzten O_2-Molekeln, so kann man die ungefähre Grösse von τ bei den höheren Temperaturen aus dem Verhältnis der Ausbeute bei höherer Temperatur A_t zu der bei der flüssigen Luft A_∞ unschwer berechnen. Zunächst gilt nämlich:

$$\frac{A_t}{A_\infty} = \frac{N_r}{N_a},$$

wenn N_r die Anzahl derjenigen angeregten O_2-Molekeln darstellt, die in der Zeiteinheit durch Zusammenstoss mit einer normalen O_2-Molekel reagieren und sich schliesslich in Ozon verwandeln. Für das Verhältnis $\frac{N_r}{N_a}$ ist nun bereits von Cario eine einfache, auf einer gas-

[1]) Die naheliegende Annahme, der Unterschied der bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Kurven sei hauptsächlich durch eine Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten des Sauerstoffs bedingt, wird durch den bei höheren Temperaturen und geringen Drucken konvexen Verlauf der Kurven widerlegt.

Im Folgenden wird der Extinktionskoeffizient als von der Temperatur unabhängig angesehen werden, obgleich die Möglichkeit einer geringen Temperaturabhängigkeit desselben nicht ausgeschlossen ist. Sollte eine solche vorhanden sein, so würden zwar die weiter unten erhaltenen, ohnehin unsicheren zahlenmäßigen Ergebnisse einer Korrektur bedürfen, doch würden die allgemeineren (qualitativen) Schlußfolgerungen dadurch nicht beeinträchtigt werden.

kinetischen Überlegung beruhenden Formel abgeleitet worden, die für den vorliegenden Zweck eine ausreichende Genauigkeit[1]) liefert, und aus der man unter Verwendung etwas anderer Bezeichnungen erhält:

$$\frac{A_\tau}{A_\infty} = \frac{\tau}{\varDelta z}\left(1 - e^{-\frac{\varDelta z}{\tau}}\right) = B\sigma^2 \tau c \sqrt{T}\left(1 - e^{-\frac{1}{B\sigma^2 \tau c\sqrt{T}}}\right). \quad (1)$$

Dabei ist die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstössen $\varDelta z$ auf Grund einer bekannten Formel der kinetischen Gastheorie ausgedrückt durch den mittleren Molekül-Durchmesser $\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$, das Molekulargewicht M, die Konzentration c (in Millimolen pro Liter = absolute Konzentration $\times 10^6$), die absolute Temperatur T, die Gaskonstante R $(8\cdot31 \cdot 10^7)$ sowie die Loschmidtsche Zahl N_L:

$$\frac{1}{\varDelta z} = 4\sigma^2 N_L c \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{\pi R T}{M}} = B\sigma^2 c \sqrt{T}.$$

Die bei den höheren Temperaturen erhaltenen Beobachtungen lassen sich, wie die beiden auf Fig. 2 schwach ausgezogenen Kurven zeigen, unter Verwendung der bei der Temperatur der flüssigen Luft erhaltenen Normalkurve durch Formel (1) gut darstellen. Man entnimmt der Figur, dass das Verhältnis $\frac{A_\tau}{A_\infty}$

bei $T \simeq 300$ im Punkte $c = 0\cdot695$ und
bei $T \simeq 210$ im Punkte $c = 0\cdot225$,

gleich 0·632 wird, dass hier also gilt:

$$\frac{\tau}{\varDelta z} = B\sigma^2 c\tau\sqrt{T} = 1.$$

Nimmt man an, dass der Durchmesser der angeregten Sauerstoffmolekel etwa doppelt so gross sei[2]), wie der der normalen Molekel

---

[1]) Bei der Ableitung derselben wird die infolge der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung bedingte Verschiedenheit von $\varDelta z$ nicht berücksichtigt, sondern von vornherein ein Mittelwert von $\varDelta z$ eingeführt; ferner wird der Sutherlandschen Molekularattraktion nicht Rechnung getragen.

[2]) Es ist fraglich, ob die Molekeln im angeregten Zustande erheblich grössere Dimensionen als im Normalzustande besitzen; aus den Ergebnissen der Untersuchungen der Bandenspektren geht jedenfalls hervor, dass die Abstände der Atomkerne im angeregten Zustand nicht erheblich grösser sind, als im Normalzustande. Eine Verdoppelung des normalen Moleküldurchmessers liefert daher vermutlich eher einen zu hohen wie zu tiefen Wert des Durchmessers der angeregten Molekel.

(etwa $2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ cm), so ist zu setzen: $\sigma = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, und man erhält dann mit $B = 6{\cdot}95 \cdot 10^{21}$ ($M = 32$) für die mittlere Lebensdauer

$$\text{bei } T \simeq 300^{\circ} \text{ abs. } \tau \simeq 0{\cdot}68 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$$
$$\text{bei } T \simeq 210^{\circ} \text{ abs. } \tau \simeq 2{\cdot}5 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

Indessen ist auf diese Absolutwerte, allein schon wegen der ungenauen Kenntnis des Durchmessers der angeregten Molekel kein Gewicht zu legen, doch darf das Ergebnis, dass die mittlere Lebensdauer der angeregten Sauerstoffmolekel bei einer Erniedrigung der absoluten Temperatur von 300 auf 210° auf einen mehrfachen Wert anwächst, als hinreichend gesichert gelten. Auch wenn die der Anwendung der Formel (1) zugrunde liegende Annahme, die erste Teilreaktion nach der Anregung der Molekeln sei bimolekular[1]), nicht zutreffend ist, bliebe das Vorhandensein eines be-

[1]) Am nächstliegenden ist wohl die Annahme, es handle sich um die Teilreaktion:

$$O_2 + [O_2]_a \rightarrow O_4 \qquad \text{(a)}$$

wenn $[O_2]_a$ das Symbol des angeregten Zustandes darstellt. Hieran würde sich entweder unmittelbar, d. h. praktisch gleichzeitig oder etwas später eine der beiden Reaktionen:

$$O_4 \rightarrow O_3 + O \qquad \text{(b)}$$

bzw.

$$O_4 + O_2 \rightarrow O_6 \qquad \text{(c)}$$

anschliessen. Im ersteren Falle würde die Ozonbildung mit der Reaktion

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \qquad \text{(d)}$$

im zweiten mit der Reaktion

$$O_6 \rightarrow 2\,O_3 \qquad \text{(e)}$$

zum Abschluss gelangen.

Indessen besteht auch die Möglichkeit, dass die erste Teilreaktion trimolekular ist, also nach der Gleichung

$$2\,O_2 + [O_2]_a = O_6 \qquad \text{(f)}$$

verläuft, an die sich dann unmittelbar Gleichung (e) anschliessen würde.

Wegen der hohen, etwa zu 70 cal. pro Grammatom zu schätzenden Dissoziationswärme des O_2 ist die intermediäre Bildung von freien O-Atomen von vornherein wenig wahrscheinlich. Für die Bruttoreaktion $O_2 + [O_2]_a = O_3 + O$ erhält man nämlich nach dem Hesseschen Satz aus den Teilreaktionen:

$$[O_2]_a = O_2 + \text{etwa } 110 \text{ cal.}, \ {}^3/_2\, O_2 = O_3 - 35 \text{ cal. und } {}^1/_2\, O_2 = O - 70 \text{ cal.}$$

nur eine sehr kleine positive Wärmetönung, wenn die der ersteren Teilreaktion aus der nach Warburgs Versuchen noch durchaus wirksamen Wellenlänge von 2500 Å ($Q = N_L h \nu$) berechnet wird.

Gegen die Teilreaktion (b) sprechen ferner die am Schluss von Ziffer 5 erwähnten Versuche, aus denen hervorgeht, dass sich an den Wänden des Reaktionsraumes ein intermediäres Zwischenprodukt vorübergehend niederschlägt, welches zur definitiven Bildung von O_3 keines Sauerstoffs mehr bedarf. Als solches käme nach den voranstehenden Gleichungen entweder die Molekel O_6 oder eine angeregte O_3-Molekel in Frage; letzteres ist deshalb möglich, weil die der Strahlung entnommene Energiemenge (mindestens 110 cal.) gegenüber der zur O_3-Bildung erforderlichen (70 cal.) einen wenn auch nicht allzugrossen Überschuss besitzt.

trächtlichen Temperaturkoeffizienten der mittleren Lebensdauer unverändert, während die Absolutwerte sich ändern und zwar bei einer trimolekularen Reaktion erheblich vergrössern würden[1]).

Es wurde nun versucht, die mittels elektrischer Entladungen erhaltenen Beobachtungen in gleicher Weise wie die Bestrahlungsversuche rechnerisch zu verwerten, d. h. es wurde bei der Temperatur der flüssigen Luft ebenso wie dort ein verlustloser Umsatz der erzeugten angeregten O_2-Molekeln vorausgesetzt und die Defekte bei höheren Temperaturen mittels der durch die Bestrahlungsversuche erhaltenen Zahlenwerte von τ berechnet. Es ergaben sich die beiden schwach ausgezogenen Kurven der Figur 1. Dieselben geben, namentlich bei 210° abs. die bei den höheren Konzentrationen erhaltenen Beobachtungen befriedigend wieder; bei den niedrigsten Konzentrationen sind die tatsächlichen Defekte indessen erheblich grösser, als es die Berechnung erwarten lässt[2]). Es scheint somit, als ob die dieser Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen zwar bei höheren Konzentrationen erfüllt seien, während bei geringeren Konzentrationen sich ein anderer, die Ozonausbeute herabsetzender Effekt überlagert. Z. B. wäre es denkbar, dass bei geringeren Drucken, wenn die Entladung mit einer Leuchterscheinung verbunden ist (bei höheren Drucken ist sie völlig unsichtbar), ein Zerfall des gebildeten O_3 eintritt. In diesem Falle würden die gemessenen O_3-Ausbeuten allerdings kein Mass mehr für die reine Bildungsgeschwindigkeit des O_3 darstellen. Da es sich hier um sehr kleine O_3-Partialdrucke handelt, die bereits mit dem Dampfdruck des O_3 bei der Temperatur der

---

[1]) Eine trimolekulare Reaktion würde einen steileren (bei geringer Konzentration mit c quadratischen) Anstieg des Verhältnisses $\frac{A_\tau}{A_\infty}$ bedingen, als ihn Formel (1) liefert; ein solcher ist mit den Beobachtungen nicht unvereinbar; man muss dann nur annehmen, dass der Extinktionskoeffizient des O_2 sich mit sinkender Temperatur etwas ändere (vergrössere); so dass sämtliche Abszissen der bei tiefen Temperaturen gefundenen Kurven in einem bestimmten Verhältnis vergrössert werden müssen, um mit den bei Zimmertemperatur erhaltenen Beobachtungen verglichen werden zu können. Sobald über das Verhalten der Extinktionskoeffizienten der photochemisch wirksamen Wellenlängen gegenüber Temperaturänderungen nähere Angaben vorliegen, würde eine sichere Entscheidung der Frage, ob die erste sekundäre Teilreaktion bei der photochemischen Ozonbildung bimolekular oder trimolekular ist, ohne weiteres möglich sein.

[2]) Die Annahme einer trimolekularen Reaktion würde auf Fig. 1 für die Temperaturen 200° und 300° absolut nahezu horizontale Kurven liefern, also zur Erklärung des starken Absinkens der O_3-Ausbeute bei kleinen Konzentrationen nicht ausreichen, während die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung für die höheren Konzentrationen wenigstens bei 200° verloren gehen würde.

flüssigen Luft vergleichbar sind, liess sich in diesem Gebiet eine Probe, ob die erzeugte O_3-Menge von der Strömungsgeschwindigkeit wirklich unabhängig war, nicht mehr sicher ausführen, sondern es musste einfach mit derjenigen Strömungsgeschwindigkeit bzw. Stromstärke der Entladung gearbeitet werden, die bei höheren Konzentrationen (allerdings bei dunklen Entladungen) erprobt war und hier keinen merklichen Verlust des gebildeten O_3 ergeben hatte.

7. Die mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände wurde bisher in der Regel als eine von der Temperatur unabhängige Grösse angesehen. Allerdings handelt es sich hierbei in erster Linie um angeregte Zustände der Atome. Es liegt in der Tat kein Anlass vor, in diesem Falle die herrschende Vorstellung zu korrigieren.

Bei den Molekeln liegen die Verhältnisse indessen insofern anders, als diese im Gegensatz zu den Atomen auch bei relativ tiefen Temperaturen noch temperaturabhängige Energiebeträge, z. B. Rotationsenergie besitzen. Falls daher eine Art Koppelung zwischen der inneren (Elektronen)-Energie und der Rotationsenergie besteht, würde eine Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer der angeregten Zustände möglich erscheinen. Aus einigen Eigenschaften der Bandenspektren geht nun in der Tat hervor, dass eine derartige Koppelung besteht, die die beobachtete Temperaturabhängigkeit der mittleren Lebensdauer angeregter O_2-Molekel zu erklären vermag. Leider ist gerade das fragliche kurzwellige (Fluoreszenz)-Bandenspektrum des Sauerstoffs nicht genau genug untersucht, um herangezogen werden zu können, doch handelt es sich hier anscheinend um allgemeinere Erscheinungen, so dass die Verwendung der an anderen Substanzen, z. B. am Stickstoff, insbesondere an dem sogenannten Cyanbandenspektrum ermittelten Erfahrungstatsachen unbedenklich erscheint.

Ein Bandenspektrum gelangt bekanntlich auf Grund des Einstein-Bohrschen Äquivalentgesetzes zur Emission, wenn eine sprungweise Änderung der inneren Elektronenenergie, der Schwingungsenergie und der Rotationsenergie der Molekel stattfindet.

Die sprungweise Änderung der Elektronenenergie entspricht einer Verwandlung der Molekel aus einem angeregten Zustande in den Normalzustand (bzw. in einen anderen angeregten Zustand) oder umgekehrt; die Schwingungsenergie ist für das Folgende unwesentlich und braucht daher nicht weiter berücksichtigt zu werden, da die Sauerstoffmolekel im Normalzustande bei Zimmertemperatur und tieferen Temperaturen keinen merklichen Betrag an Schwingungsenergie mehr besitzt, also durch diese keine Temperaturabhängigkeit der Erscheinung bedingt sein

kann. Indessen enthält die O_2-Molekel selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft noch einen recht erheblichen, der Temperatur nahezu proportionalen Betrag an Rotationsenergie. Dies gilt zunächst für die normale O_2-Molekel, da sich aber infolge des Bohrschen Auswahlprinzips die Rotationsquanten beim Übergang der Molekel in den angeregten Zustand nur um eine Einheit ändern können, ist die Rotationsenergie der angeregten Molekel im wesentlichen ebenso gross und in gleicher Weise temperaturabhängig wie die der normalen Molekel. Die Struktur der Bandenspektren zweiatomiger Gase lehrt nun, dass hier ein Elektronensprung aufs engste mit Sprüngen der Rotationsenergie verknüpft ist (es fehlt der sogenannte „Nullzweig“ der Banden), d. h. Elektronensprünge können nur dann stattfinden, wenn sich auch die Rotationsenergie ändert[1]. Danach ist die mittlere Verweilzeit der Molekel im angeregten Zustande in erster Linie durch das Verhalten der Rotationsenergie bedingt; je häufiger Quantensprünge der Rotationsenergie stattfinden, desto kleiner ist die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes. Nach dieser Auffassung stellt somit die Lebensdauer des angeregten Zustandes einen Mittelwert der Verweilzeiten der vorhandenen Rotationszustände dar. Die Temperatur hat nun einen unmittelbaren Einfluss auf die statistische Verteilung der verschiedenen Rotationszustände: Je höher die Temperatur, desto mehr treten die raschen Rotationen, d. h. solche mit hohen Quantenzahlen in den Vordergrund. Um nun eine Temperaturzunahme des Mittelwertes der Verweilzeiten der Rotationszustände und damit eine solche der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes zu erhalten, bedarf es des Nachweises, dass die höheren Rotationsquantenzustände häufiger Sprünge ausführen, als die niedrigen, dass also die mittlere Lebensdauer der Rotationsquantenzustände mit der Grösse ihrer Quantenzahlen abnimmt. Bei den Atomen findet in der Tat eine derartige Abnahme der Verweilzeit mit wachsender Quantenzahl statt[2]; dass diese Abnahme auch bei den Rotationsquanten in vielen Fällen, jedenfalls in dem gut untersuchten Cyanbandenspektrum vorhanden ist, geht aus folgendem hervor: Falls

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., Braunschweig 1922, S. 505 ff. Eine Ausnahme scheint die (labile) He_2-Molekel zu bilden [vgl. E. W. Curtis, Proc. Roy. Soc. **103**, 315 (1923); Physik. Ber. **4**, 1246 (1923)]; bei dreiatomigen Gasen, z. B. H_2O, kann die Elektronenenergie sich auch ohne einen Sprung der Rotationsquanten ändern.

[2]) Vgl. z. B. R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissenschaften **11**, 595 (1923).

die Verweilzeit der Rotationsenergie in sämtlichen Quantenzuständen gleich gross wäre, so müsste das Emissionsspektrum ein unmittelbares Mass für die Häufigkeit der einzelnen Zustände sein. Letztere ist nun durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz bestimmt, die Intensitätsverteilung der einzelnen Linien einer Bande müsste daher das Maxwellsche Gesetz direkt wiederspiegeln. Eine Prüfung ergibt indessen, dass in der Regel eine starke Verzerrung eintritt, z. B. wäre das Intensitätsmaximum der in Spektralröhren bei Zimmertemperatur aufgenommenen Cyanbandenlinien bei der Rotationsquantenzahl $n = 7$ zu erwarten [1]), während es tatsächlich etwa bei $n = 25$ liegt, d. h. die höheren Quanten im Emissionsspektrum treten mehr hervor, als ihre statistische Häufigkeit es erwarten lässt. Bei den höheren Rotationsquantenzahlen findet also unter Aussendung oder Aufnahme von Strahlungsenergie ein häufigerer Wechsel statt, als unter den niedrigen.

Die hieraus folgende Auffassung, dass die höheren Rotationsquanten eine geringere Verweilzeit besitzen, als die kleineren, wird bestätigt durch die merkwürdige Änderung der Intensitätsverteilung innerhalb einer Cyanbande bei veränderlichem Druck: Wie nämlich eine von Heurlinger herrührende Figur [2]) zeigt, treten innerhalb einer Bande bei hohem Druck die grösseren Rotationsquanten besonders stark hervor, während bei geringem Druck die Intensitätsverteilung sich der Maxwellschen nähert [3]): bei hohem Druck findet offenbar trotz der

---

[1]) Nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz für zweidimensionale Gebilde [vgl. z. B. Jahrb. f. Radioakt. und Elektr. **16**, 365 (1920)] liegt das Maximum der Frequenz bei

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kT}{J}}$$

(J Trägheitsmoment). Die ν_m entsprechende Quantenzahl erhält man aus der Gleichung $\nu_m = \frac{hn}{4\pi^2 J}$. Für das Trägheitsmoment J ergibt sich aus dem Abstand benachbarter Banden $J = 14{\cdot}2 \cdot 10^{-40}$. Die Auswertung führt zu obiger Zahl $n \simeq 7$. Dass man hierbei als wirksame Temperatur annähernd die der Umgebung der Spektralröhre (im allgemeinen $T \simeq 300$) einzusetzen hat, geht aus dem Befunde von v. Angerer [Ann. d. Physik **32**, 549 (1910); vgl. auch W. Lenz, Physik. Zeitschr. **21**, 691 (1920)] hervor, nachdem die Intensitätsverteilung der Bandenlinien durch Abkühlen der Spektralröhre auf die Temperatur der flüssigen Luft sehr erheblich beeinflusst wird. Käme den emittierenden (angeregten) Molekeln hinsichtlich ihrer Rotationsenergie eine wesentlich höhere Temperatur als die ihrer Umgebung zu, so dürfte sich ein Temperaturunterschied von etwa 200° nur wenig bemerkbar machen.

[2]) Eine Wiedergabe dieser Figur befindet sich im Jahrb. f. Radioakt. und Elektr. **16**, 397 (1920).

[3]) Allerdings ist es denkbar, dass es sich bei den fraglichen Kurvenästen nicht allein um einen Druckeffekt handelt, sondern dass sich hier ein Temperatureffekt über-

Kürze der Zeit zwischen zwei Zusammenstössen eine Änderung der hohen Rotationsquanten statt, während die niedrigen wegen ihrer längeren Verweilzeit grösstenteils keine Änderung erleiden und daher bei der Emission zurücktreten. Bei geringem Druck bleibt somit die Intensität der hohen Quantenzahlen im wesentlichen unverändert (mehr als einmal nach einer Anregung kann kein Quantensprung eintreten), doch steht den Rotationszuständen mit niedriger Quantenzahl jetzt eine sehr viel längere Zeit zu einer Änderung zur Verfügung, so dass ihre relative Intensität jetzt zunimmt.

Ob und wie weit die voranstehenden Überlegungen eine Verallgemeinerung zulassen, bedarf selbstverständlich einer besonderen Prüfung. Zunächst beziehen sie sich nur auf Quantenübergänge, die spontan erfolgen, also eine fluoreszierende Lichtemission zur Folge haben. Für solche, die durch ein äusseres Strahlungsfeld beeinflusst sind, z. B. den Absorptionsvorgang bewirken, sind möglicherweise andere Bedingungen massgebend.

Zusammenfassung.

1. In Entladungsröhren und bei Bestrahlung mit kurzwelligem ultravioletten Licht erhält man unterhalb einer Konzentration des Sauerstoffs von etwa 5 Millimol pro Liter bei höheren Temperaturen erheblich geringere Ozonausbeuten als bei der Temperatur der flüssigen Luft.

2. Die Erscheinung wird durch eine Abnahme der mittleren Verweilzeit (Lebensdauer) der primär gebildeten angeregten Sauerstoffmolekeln mit steigender Temperatur gedeutet.

3. Es wird gezeigt, dass sich eine derartige Abnahme mit einigen an Bandenspektren beobachteten Erscheinungen im Einklang befindet.

---

lagert (der für höheren Druck gültige Kurvenast bezieht sich wahrscheinlich auf eine höhere Temperatur); indessen lehren Beobachtungen an anderen Bandenspektren, bei deren Erzeugung Temperatur und Druck unabhängig voneinander variiert werden konnten, dass zweifellos auch bei konstanter Temperatur ein erheblicher Einfluss des Druckes auf die Gestalt des Spektrums vorhanden ist. Zum Beispiel finden W. H. Mc. Vicker und J. K. Marsh [Journ. Chem. Soc. **123**, 817 (1923), zitiert nach dem Referat in den Physik. Ber. **4**, 1490 (1923)] in Übereinstimmung mit dem obigen aus dem Cyanbandenspektrum abgeleiteten Ergebnis, dass „eine Temperaturerhöhung auf das Emissionsbandenspektrum des Benzoldampfes im gleichen Sinne wirkt, wie eine Druckerhöhung“.

Breslau, Physik.-chem. Institut der Technischen Hochschule.

Übernahme von photometrischen Registrierungen durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

(Eingegangen am 10. 11. 23.)

Photographisch-photometrische Registrierungen, wie sie von dem Physikalischen Institut der Universität Hamburg gemäss der Mitteilung[1]) vom Dezember 1921 vorgenommen werden, führt nunmehr, soweit das Übersetzungsverhältnis **1** : 1 in Frage kommt, die Physikalisch-Technische Reichsanstalt aus. Der hierfür durch das Entgegenkommen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft der Reichsanstalt zur Verfügung gestellte Komparator[2]) ist der gleiche, wie er in der genannten Mitteilung unter Nr. 2 beschrieben ist; er dient für die Photometrie von Röntgenspektrogrammen, Absorptionsspektren von Farbstoffen usw.

Die Prüfungsgebühren für eingesandte Platten oder sonstige Objekte werden vorläufig nach der zu der Arbeit verbrauchten Zeit berechnet.

Die Ausführung von mikrophotometrischen Registrierungen mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 8 und 1 : 47 [vgl. loc. cit.[1])] erfolgt **nicht** in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, sondern kann nach näherer Vereinbarung bis auf weiteres im Physikalischen Institut der Universität Hamburg ausgeführt werden.

Charlottenburg, Hamburg, im Oktober 1923.

Der Präsident	Der Direktor
der Phys.-Techn. Reichsanstalt	des Phys. Inst. der Univ. Hamburg
Nernst.	P. P. Koch.

[1]) Zeitschr. f. Physik **8** (1922), ohne Seitenzahl; Ann. d. Phys. (IV) **66**, 497 (1921); Physik. Zeitschr. **23**, 105 (1922); Zeitschr. f. techn. Physik **4**, 41 (1923); Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 120 (1923); Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 151 (1922); Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 323 (1922).

[2]) F. Goos, Physik. Zeitschr. **22**, 648 (1921).

Bücherschau.

Kanalstrahlen von W. Wien. E. Marx, Handbuch der Radiologie, Band IV, I. Teil. Zweite Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1923.

Fast auf den doppelten Umfang gewachsen erscheint etwa fünf Jahre nach der ersten Auflage die zweite dieses seinem Inhalt und seiner Darstellungsweise nach in der deutschen physikalischen Literatur einzig dastehenden Werkes. Es ist durch die Isotopenforschung auch in chemischen Kreisen bekannt geworden, welche Bedeutung die Kanalstrahlenerforschung für die Erschliessung und Lösung atomistischer Probleme hat. Aber ihre Hauptaufgabe scheint doch die Aufklärung des Leuchtvorganges: hierzu sind die Kanalstrahlen als einzelne leuchtende Atome, mit denen man in mannigfacher Weise wirklich experimentieren kann, geradezu prädestiniert. Und neben den Untersuchungen von Stark haben gerade die neuesten Forschungen W. Wiens, die ausführlich in dem Werk verarbeitet sind, gezeigt, wie man schrittweise an den Elementarprozess der Lichtemission herankommen kann. Als Handbuch ist Wiens Werk unentbehrlich, und es sollte eines der Bücher sein, welches jeder ältere Student der Physik studiert, um Geist und Methode der Forschung kennen zu lernen. — Erfreulich und dankenswert ist es, dass der Herausgeber des „Handbuches" und die Verlagsbuchhandlung sich entschlossen haben, aus den dickleibigen Bänden des „Handbuches" eine Folge von Monographien zu machen, nicht am wenigsten deshalb, weil so eine schnelle Ergänzung veralteter Teile möglich ist. Und dass „moderne" Werke recht bald veralten, wünscht doch niemand mehr als der Forscher. — Betonen möchte der Referent noch die sehr schöne Wiedergabe der (333) Figuren, einige Druckfehler fallen auf (z. B. Fig. 266).

Walther Gerlach, Frankfurt a. M.

Jahrbuch der Elektrotechnik. Herausgegeben von K. Strecker. 10. Jahrg. 1921. R. Oldenbourg, München und Berlin 1923.

Die wohlbekannte wichtige Übersicht erscheint nun zum zehnten Male, wiederum trotz möglichst kurzer Abfassung äusserst reichhaltig und von vortrefflichen Spezialisten bearbeitet. Den Lesern unserer Zeitschrift seien die Abschnitte über theoretische und technische Elektrochemie, elektrische Messkunde, Magnetismus, Messung elektrischer Lichtquellen und Elektrophysik besonders empfohlen. *C. D.*

Elektrochemie wässeriger Lösungen von F. Foerster. Vierte Auflage. 900 Seiten mit 185 Textabbildungen. J. Ambr. Barth, Leipzig 1923.

Diese neue Auflage des wohlbekannten Werkes ist bis auf die Beseitigung einiger Druckfehler mit der 1922 erschienenen dritten identisch. Es darf daher auf die frühere Besprechung (**101**, 334) verwiesen werden. *C. D.*

Die Interferenz der Röntgenstrahlen von M. v. Laue, W. Friedrich, P. Knipping und F. Tank. 111 Seiten. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 204. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. G. 2.50.

Die Bedeutung der Laueschen Idee, die Schönheit der Friedrich-Knippingschen Versuche und das Ergebnis der beiden Faktoren und ihre Folgen, der endgültige Nachweis der Wellennatur der Röntgenstrahlen, der Gittertheorie der Kristalle, die Begründung der ganzen Röntgenstrahlenspektroskopie, die röntgenspektroskopische Erforschung des Atombaus, ihre Anwendung zur chemischen Analyse — all das ist Gemeingut aller Naturwissenschaftler geworden, so dass es höchst begrüssenswert ist, dass nun die Möglichkeit gegeben ist, die ersten Originalarbeiten zusammenhängend zu lesen. 20 Seiten Anmerkungen von F. Rinne und E. Schiebold erleichtern, erweitern und vertiefen durch Hinweise auf spätere Arbeiten die Lektüre. *Walter Gerlach, Frankfurt a. M.*

Versuche mit dem isländischen doppelbrechenden Kristall, die zur Entdeckung einer wunderbaren und aussergewöhnlichen Brechung führten. Von Erasmus Bartholinus. 35 Seiten. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 205. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. G. 0.80.

Karl Mieleitner übersetzt die lateinische Schrift, deren Bedeutung nicht nur in der bewunderungswürdigen experimentellen Behandlung der Untersuchung, sondern auch darin beruht, dass Huyghens auf ihr fussend seine Wellentheorie des Lichtes ausarbeitete. Wer sich für optische Forschung interessiert, wird sich aufrichtig an der Lektüre dieser Schrift erfreuen. *Walther Gerlach, Frankfurt a. M.*

Die Haupttatsachen der organischen Chemie von Prof. Dr. L. Vanino. 155 Seiten. Sammlung Kösel. Josef Kösel und Friedrich Pustet, München 1921.

Das Buch bringt, was der Titel ankündigt. Es ist als Repetitorium gedacht und auch nur so geniessbar. Ein besseres und billigeres Repetitorium ist aber immer noch ein Gang durch eine Chemikaliensammlung. — Das Kapitel über Kautschuk ist missglückt. Man vulkanisiert nicht durch Untermengen von Schwefel und nicht mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür. Ausserdem ist vulkanisierter Kautschuk elastischer als unvulkanisierter. Dass Kautschuk ein Nichtleiter ist, ist nicht verwunderlich: das sind alle Kohlenwasserstoffe. *M. Kröger.*

Einführung in das Studium der anorganischen Chemie von Dr. Eduard Zintl. 365 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1923.

Das Buch soll zur theoretischen Vorbereitung auf das praktische Arbeiten der Anfänger im Chemiestudium dienen. So wird absichtlich auf die Wiedergabe zahlreichen Materials verzichtet und nur das Allernötigste erwähnt. Es entspricht etwa dem, was auf einer guten Oberrealschule geboten zu werden pflegt. Ausführlich sind die einzelnen Kapitel der physikalischen Chemie behandelt. Sie fügen sich zwanglos in das Ganze ein, sind ohne Zweifel geschickt abgefasst und beleuchten so die anorganische Chemie recht vielseitig. Besonders für diejenigen, die noch nicht viel von Physik und Chemie gehört und gesehen haben, wird das Buch von Nutzen sein. Der Oberrealschüler wird auch hierin wenig Neues finden. — Die wichtigen optischen Untersuchungen hätten zweckmässig mit aufgenommen werden können; dafür könnten Einzeldaten, die in jeder Tabelle zu finden sind, aus dem Text gestrichen werden. Ausdrücke wie: „es ist einleuchtend" sollten doch vermieden werden. *M. Kröger.*

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften von W. Nernst und A. Schönfliess. Zehnte vermehrte und verbesserte Auflage. R. Oldenbourg, München und Berlin 1923.

Die vor vier Jahren erschienene neunte Auflage des unentbehrlichen Werkes war der Zeitumstände wegen nur unwesentlich gegen die früheren verändert worden. Nunmehr ist es möglich gewesen, drei wichtige neue Kapitel einzufügen, die sich mit dem Nernstschen Wärmetheorem, den Grundlagen des speziellen Relativitätsprinzips und der Theorie der Kristallgitter beschäftigen. Es handelt sich also nicht um wesentlich mathematische Erweiterungen, sondern um Anwendungen, und zwar solcher Art, die allgemeinen Interesses sicher sind. Die Darstellung der beiden letztgenannten Abschnitte weicht von der der älteren Kapiteln formell etwas ab, da es sich hier in erster Linie um die klare Herausarbeitung von Grundbegriffen, weniger um Rechnungsoperationen handelt.

Wenn also diese Teile nicht eigentlich unter den Titel der Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften fallen, so bilden sie doch eine höchst willkommene Bereicherung des Buches, zumal sie gerade in ihrer kurzen einfachen Darstellung Beispiele der vorbildlichen didaktischen Kunst bilden, die ja dieses Buch überhaupt vor anderen auszeichnet.

C. D.

Einführung in die Kolloidchemie. Ein Abriss der Kolloidchemie für Lehrer, Fabrikleiter, Ärzte und Studierende von Prof. Dr. Viktor Pöschl. Sechste verbesserte Auflage. 158 Seiten mit 164 Abbildungen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1923.

Was H. Freundlich über die fünfte Auflage sagte, bleibt bestehen; keiner der erwähnten Fehler ist beseitigt. Dazu kommen noch neue Fehler und Unklarheiten.

Die offizielle wissenschaftliche Schreibweise ist cm, cm^2, cm^3; Verfasser schreibt dafür zm, qzm, kzm, und was ähnlicher Dinge mehr sind — und das in einer Einführung. Der Verfasser verwechselt Emulsionskolloide mit lyophilen Kolloiden. Die für Suspensionskolloide (nach Ansicht des Verfassers gleichbedeutend mit lyophob) angeführten Eigenschaften gelten auch für Emulsionskolloide, solange diese nicht solvatisiert sind. S. 22 verwechselt Verfasser Opaleszenz mit Fluoreszenz. Was S. 26 vom osmotischen Druck berichtet, ist unklar. Das Tyndallphänomen beruht auf Beugung des Lichtes, nicht auf Reflexion (S. 32). Diese Sammlung könnte beinahe beliebig vermehrt werden.

Wenn auch die ersten beiden Kapitel den modernen Anschauungen über die Kolloide leidlich angepasst sind, so kann sich doch später der Verfasser nicht ganz von der Bedeutung des stofflichen Zusammenhanges für den Kolloidzustand frei machen; auch die Beschreibung der Herstellungsmethoden lässt den allgemeineren Gesichtspunkt vermissen. Für eine „Einführung" enthält das Buch reichlich viel über Ultramikroskopie (aus den Katalogen der Ultramikroskope bauenden Firmen). Was von den „Anschauungen über die Natur des Kolloidzustandes" berichtet wird, entspricht in keiner Weise dem heutigen Standpunkt, und stellt eine Reihe von älteren Tatsachen zusammen, die nicht geeignet sind, ein Bild von der Natur der Kolloide zu geben. Ausserdem widerspricht das offenbar aus älteren Auflagen unverändert übernommene Kapitel den modernisierten Anfangskapiteln.

Im ganzen stellt das Buch keine empfehlenswerte Einführung dar, nicht allein wegen der zahlreichen Fehler, sondern auch wegen unzweckmässiger Stoffauswahl.

A. Kuhn.

Die elektrometrische Massanalyse von Dr. Erich Müller. Zweite und dritte verbesserte und vermehrte Auflage. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1923. G. 4.5.

Das Buch gliedert sich in: A. Theoretischer Teil, B. Methoden der praktischen Ausführung, C. Zusammenstellung der Reaktionen, die auf ihre Verwendung zur elektrometrischen Titration untersucht wurden. Der erste Teil umfasst etwa ein Drittel des Ganzen. Diese breite Ausführung ist offenbar für den der Elektrochemie ferner stehenden Chemiker bestimmt. Die beiden anderen Teile stellen die praktische Seite erschöpfend dar Überall befinden sich Literaturangaben, so dass leicht auf die Originalarbeiten zurückgegriffen werden kann. — Es wäre vielleicht ratsam, das $\frac{dp}{da}$ durch ein $\frac{\Delta p}{\Delta a}$ zu ersetzen und die zweiten Wendepunkte (S. 151) in den Potentialkurven nicht mit Schweigen zu übergehen.

Allen denen, die sich mit Analyse zu beschäftigen haben, sei das Buch wärmstens empfohlen. *M. Kröger.*

Das Gipsformen von Dr. A. Moye. 11. Auflage. 37 Seiten. Verlag der Ton-Industriezeitung, G. m. b. H. Berlin 1921.

Das kleine Heftchen behandelt die Technik des Gipsformens ausschliesslich vom praktischen Standpunkt. Es gibt auch Anleitungen und Tricks zur Herstellung von Formen aus Leim, Ton, Wachs usw., sowie die Technik des Zementgiessens. Auf einen Kniff sei hingewiesen, der im Laboratorium auch an anderer Stelle (Herstellung von Hämoglobinlösungen, Mehlsuspensionen usw.) wichtig ist: der Gips muss in das Wasser eingestreut werden, wobei die Klumpenbildung vermieden wird. Referent fand es besonders praktisch durch ein Sieb einzustreuen.

Der Neudruck berücksichtigt leider nicht die neueren Arbeiten, wie die Versuche mit Hartgips (Marmorzement), die Beeinflussung der Gipsformen durch Chemikalien und die dabei erzielte Festigkeit der Gipsformen, auch nicht die Frage der Wiederverwendbarkeit der gebrauchten Gipsformen. Zweckmässig wäre doch schliesslich auch ein Hinweis auf die Versuche mit Anhydrit (Leukolith, Anhydrasit), damit auch gerade die Praktiker angeregt würden, Versuche mit diesem Material anzustellen, welches bei niederen Temperaturen regenerierbar und wiederholt verwendbar ist. Da das Gipsformen heute für die keramische Industrie noch immer von Bedeutung ist, so sind wissenschaftliche Anregungen an jeder Stelle, auch in einem rein praktischen Buch wichtig, ist es doch ein Kennzeichen deutscher Bücher und deutscher Industrie, wissenschaftlich so gut wie möglich fundiert zu sein. *A. Kuhn.*

Theoretische Physik. IV. Elektromagnetische Lichttheorie und Elektronik. Von Prof. Dr. Gustav Jäger. Mit 17 Figuren. Dritte verbesserte Auflage. Sammlung Göschen Nr. 374. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co., Berlin W 10 und Leipzig.

Die dritte Auflage ist gegen die zweite nur wenig verändert. Das Büchlein hat alle die Vorteile und Nachteile, welche eine so kurz gedrängte Darstellung haben kann. Zur Einführung und zur Repetition wird es immer seine Dienste leisten, für die Güte des Gebotenen spricht der Name des Verfassers und die mehrfache Auflage.

Walther Gerlach, Frankfurt a. M.

Lehrbuch der Radioaktivität von Georg v. Hevesy und Fritz Paneth. X und 213 Seiten. Johann Ambrosius Barth, Leipzig. G. 5.7, geb. 6.9.

Wenn man, wie dies dem Unterzeichneten häufig geschehen ist, von Studenten oder sonstwie an der Radioaktivität Interessierten gefragt wurde, welches Buch sie zur Einführung und zum Studium der Radioaktivität wählen sollten, so war die Antwort darauf in den letzten Jahren schwer und wurde immer schwerer. Die in gewisser Hinsicht klassischen Bücher von Rutherford und Frau Curie, ersteres mehr vom Standpunkt des Physikers, das letztere mehr für Chemiker geschrieben, sind heute über zehn Jahre alt. Man kann aus ihnen die historische Entwicklung der Radioaktivitätsforschung noch immer mit vielem Genuss und Gewinn studieren. Aber die gerade in den letzten Jahren mit so ausserordentlichem Erfolg durchgeführten Arbeiten über das Rutherford-Bohrsche Atommodell, die Isotopie usw. in ihren Beziehungen zu radioaktiven Fragen machten eine Neudarstellung der allgemeinen Radioaktivitätslehre zu einer dringenden Notwendigkeit. Die 1916 erschienene Radioaktivität von Meyer und v. Schweidler ist zwar als Hand- und Nachschlagebuch auch heute noch unentbehrlich, aber nicht als ein Lehrbuch für Studierende gedacht. Das vorzügliche kleine Buch von Fajans über Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen behandelt zwar in sehr klarer Form die Beziehungen der neuesten Forschungsergebnisse zur Radioaktivität, bringt diese selbst aber nur auf wenigen Seiten und will keinen Anspruch darauf machen, als ein Lehrbuch zu gelten.

Deshalb ist es mit grosser Freude zu begrüssen, dass wir in der soeben erschienenen Radioaktivität von Hevesy und Paneth ein Werk bekommen haben, das wirklich dem dringenden Bedürfnis nach einem modernen Lehrbuch abhilft. Es bringt nicht nur das grosse Tatsachenmaterial der Radiophysik wie Radiochemie, sondern weit darüber hinausgreifend stellt es die grossen Zusammenhänge dar, die die Radioaktivität mit den neuesten Forschungen über die Struktur der Elemente, Atomarten und Atomkerne verknüpfen.

Die Anordnung des Stoffes unterscheidet sich prinzipiell von der Anordnung in den früheren Lehrbüchern. Auf die historische Darstellung von der Lehre auf die Radioaktivität als Einführung in die Materie wird ganz verzichtet. Anordnung und Auswahl sind lediglich nach didaktischen Gesichtspunkten vorgenommen. Die Einteilung des Stoffes geschieht in 27 Kapiteln; und es seien hier nur eine Anzahl davon erwähnt, um die ausserordentliche Reichhaltigkeit des bearbeiteten Materials zu kennzeichnen. Die ersten 7 Kapitel handeln von den radioaktiven Strahlen und der Konstitution des Atoms. Es folgen Zerfallstheorie, Umwandlungsreihen und Bestimmungen von Halbwertszeiten. Nicht weniger als 5 Kapitel befassen sich mit den Erscheinungen der Isotopie in ihren Beziehungen zu allgemeinen Fragen der Atomchemie und Atomphysik. Kapitel 14 und 15 bringen das chemische Verhalten äusserst geringer Substanzmengen und die Verwendung der Radioelemente als Indikatoren bei physikalischen und chemischen Untersuchungen. Weitere Abschnitte sind der Zertrümmerung der chemischen Elemente und dem Bau des Atomkerns gewidmet. Erst jetzt in den Kapiteln 23 und 24 folgen die Gewinnung radioaktiver Stoffe und die Eigenschaften der einzelnen Radioelemente. In den Schlusskapiteln finden wir dann noch die verschiedenen Wirkungen der Radiumstrahlen, Radioaktivität in Geologie und Geophysik und als allerletztes eine kurze historische Entwicklung der Radioaktivität und den Anteil, den die einzelnen Laboratorien daran genommen haben.

Es ist erstaunlich, wie es den Verfassern auf dem kurzen Raum von 200 Seiten gelungen ist, dieses gewaltige Material zusammenzustellen, ohne dass man den Eindruck des Überlasteten bekommt und ohne dass die Eleganz der Darstellung darunter leidet.

Was die Anordnung der einzelnen Kapitel zueinander anbelangt, so will es dem Referenten scheinen, als ob zusammengehörige Teile manchmal weit voneinander getrennt worden seien. So wären z. B. die Eigenschaften der einzelnen Radioelemente und die Gewinnung radioaktiver Stoffe wohl zweckmässiger an die Besprechung ihrer allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Erscheinungen der Isotopie direkt anzugliedern gewesen. Statt dessen bringen die Verfasser sie erst, nachdem die Konstitution der Kerne, Zertrümmerung der chemischen Elemente und anderes mehr schon vorweg genommen worden sind. Natürlich ist die Frage der Anordnung des Lehrstoffes immer von der subjektiven Auffassung des einzelnen abhängig und das hier geäusserte Bedenken kann in keiner Weise den ausserordentlichen Wert des vorliegenden Werkes verkleinern, das vor allem auch der physikalische Chemiker mit ganz besonderem Genuss lesen wird. *Otto Hahn.*

Die Seifenfabrikation von Dr. K. Braun. Zweite neubearbeitete Auflage. 123 Seiten mit 23 Figuren. Sammlung Göschen Nr. 336. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co. Berlin und Leipzig 1921.

Das Buch stellt eine kleine Technologie der Seifenfabrikation dar. Es ist für den technischen Mittelschüler und Laboranten geschrieben, denn Referent glaubt nicht, dass dem Praktiker die angeführten Rezepte Neues bringen werden und dem Wissenschaftler oder Studierenden einer Universität oder Hochschule ist mit dem hier vermittelten Material auch nicht viel gedient. Die wissenschaftlichen Grundlagen werden dementsprechend kurz und populär behandelt, zum Teil nur referiert. Was über die für die Seifenfabrikation so wichtige Kolloidchemie gesagt wird, ist ziemlich schlimm, auf jeden Fall veraltet. Peptisation — um etwas völlig falsches richtig zu stellen — ist Überführung eines Gels in ein Sol. Der analytische Teil erscheint im Hinblick auf den angegebenen Zweck des Buches recht brauchbar. *A. Kuhn.*

Physikalische Chemie. Bearbeitet von Prof. Dr. Alfred Benrath. Band VIII der Wissenschaftliche Forschungsberichte, herausgegeben von R. Liesegang. 106 Seiten. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1923. G. 2.5.

Der Inhalt dieses Heftes betrifft die Eigenschaftslehre reiner Stoffe und die Lehre von den Lösungen einschliesslich der elektrochemischen Erscheinungen. In der Anlage unterscheidet es sich von einem einfachen „Berichte“ insofern, als das Material nicht nur gesammelt, sondern auch geordnet und stellenweise kritisch diskutiert worden ist. Dass der Leser in der Beurteilung des vorgebrachten Materials stellenweise mit dem Autor nicht übereinstimmen wird, liegt in der Natur der behandelten, z. T. noch nicht ganz geklärten Probleme begründet; es muss aber anerkannt werden, dass die Literatur seit 1914 recht sorgfältig verwertet worden ist. Wenn der Verfasser im Vorwort betont, dass die deutschen Arbeiten ausführlicher als die ausländischen behandelt worden seien, so hätte man vielleicht gerade das umgekehrte Verfahren für richtiger halten sollen, in Anbetracht der Schwererreichbarkeit ausländischer Zeitschriften in Deutschland.

C. D.

Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen von Dr. Robert Müller. 116 Seiten mit 25 Figuren. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. 27, Heft 7/9. F. Enke, Stuttgart 1923.

Den Inhalt der kleinen, mit guter Sachkenntnis abgefassten Schrift bildet eine Darstellung der elektrolytischen Dissoziation, Leitfähigkeit, elektromotorischen Kraft und Elektrolyse in nichtwässerigen Lösungen, wie sie sich gegenwärtig unter Berücksichtigung moderner Auffassungen erklären lassen. Es wird gezeigt, wie bei nichtwässerigen Lösungen, wo die Verhältnisse meist wesentlich komplizierter liegen als bei wässerigen, doch dieselben Leitgedanken anwendbar sind, auch da, wo der Grenzfall idealer Verdünnung nicht besteht. In der Tat ist ja kein Grund zu sehen, warum zwischen wässerigen und nichtwässerigen Lösungen ein prinzipieller Unterschied bestehen sollte, und es kann heute wohl nicht mehr bestritten werden, dass die Vielzahl chemischer Gleichgewichtsphänomene, welche in einer „Lösung" spielen, in einigen Fällen — z. B. bei wässerigen Lösungen — durch starkes Vorwiegen einiger der Komponenten vereinfacht wird.

Der Verfasser weist zwar gelegentlich auch auf die Rolle der chemischen Affinität in Lösungen hin, sucht aber in Übereinstimmung mit einer weitverbreiteten Auffassungsweise die elektrolytische Dissoziation wesentlich durch den Einfluss der Dielektrizitätskonstante zu erklären. Im Grunde bedeutet dies keinen Unterschied, da ja die Grösse der Dielektrizitätskonstante, wie aller „physikalischen" Eigenschaften eines Stoffes oder Stoffgemisches, von den chemischen Wechselwirkungen der Komponenten, d. h. von den bestehenden Gleichgewichten bestimmt ist. Nur sollte man nicht vergessen, dass die Dielektrizitätskonstante eine konstitutiv ziemlich wenig empfindliche Eigenschaft ist und von den zahllosen Feinheiten der Affinitätseffekte in einer Lösung nur ein Mittelwertsbild gibt. Dass ein völliges Verständnis der chemischen, im besonderen der elektrochemischen Gleichgewichte erst nach Auflösung solcher Mittelwertsgrössen erwartet werden darf, scheint auch der Verfasser zu vermuten, wie aus den Schlussworten des V. Teiles seiner Ausführungen auf S. 73 hervorgeht.

Im Ganzen ist gegen die Abhandlung wohl nichts einzuwenden; einige Einzelheiten dagegen erregen Bedenken. So sind die auf den Eötvös-Ramsayschen Koeffizienten begründeten „Assoziationsfaktoren" (S. 11) völlig willkürliche Zahlen, ferner ist es durchaus noch nicht festgestellt (S. 13), dass die bis jetzt gefundenen „Eigenleitfähigkeiten" von Flüssigkeiten wirklich immer nur von deren Ionisation und nicht von Fremdstoffen herrühren, und ebensowenig, dass (S. 42) gerade in Lösungen, in welchen „Lösungsmittel und gelöster Stoff ein Ion gemeinsam haben" (Formiate in Ameisensäure usw.) die Leitfähigkeit besonders gross ist.

In formeller Hinsicht ist die Schreibweise Zyan, Azeton, Zitrakonsäure zu beanstanden, zumal da sie von der im Chemischen Zentralblatt benutzten abweicht, auch hätte auf die korrekte Wiedergabe von Autorennamen etwas mehr geachtet werden sollen; der Berichterstatter hat etwa 40 falsch geschriebene Namen gezählt. *C. D.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 108

MIT 89 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

PH

STÖ

ARRHEN
BRÜHL-
GUYE-G
BERLIN, L
ST. PETER
BERG, NE
PFAUND
MODENA,

WI

M

AI